

**Muskelähnliche Umwandlung
der Energie eines Oxydationsvorganges
in mechanische Energie**

von
Armin Ramel
aus Gretzenbach (Solothurn)

1957



Digitized by the Internet Archive
in 2026

MUSKELAEHNLICHE UMWANDLUNG DER ENERGIE EINES OXYDATIONSVORGANGES
IN MECHANISCHE ENERGIE

Inauguraldissertation
zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde
vorgelegt der Philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel



von
Armin Ramel
aus Gretzenbach (Solothurn)

München 1963
Fa. Hansa, Reprografischer Betrieb

Genehmigt von der Philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
auf Antrag der Herren Prof.Dr.W.Kuhn und P.D.Dr.P.Baertschi

Basel, den 25.Juni 1957

Prof.Dr.W.Becker
Dekan

Meinen Eltern gewidmet

Meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof.Dr.W.Kuhn möchte ich an dieser Stelle für die stetige Förderung dieser Arbeit und die unentbehrlichen Ratschläge, sowie für sein Wohlwollen meinen herzlichsten Dank aussprechen. Es ist mir eine angenehme Pflicht auch der Camille und Henry Dreyfuss-Stiftung nochmals zu danken, welche mir im Jahre 1955 ihr Stipendium zukommen liess. Ich hoffe, dass es mir gelungen ist, zur Erfüllung der hohen Ziele, welche dieser Stiftung zu Grunde liegen, einen kleinen Beitrag zu leisten.

INHALTSVERZEICHNIS

Seite

EINLEITUNG	1
------------	---

THEORETISCHER TEIL

1. Die statistische Gestalt ungeladener Makromoleküle	4
2. Statistische Rückstellkraft bei Einzelmolekülen, deren Enden im Abstand h voneinander festgehalten werden	6
3. Einfluss elektrischer Ladungen auf die Gestalt von Makromolekülen	9
a. Im Falle hochverdünnter Lösungen	9
b. Im Falle hoher Konzentration und bei Salzeinfluss	12
4. Uebertragung der Aenderung der Molekülgestalt auf Makrosysteme	12
5. Die besonderen Eigenschaften des hochpolymeren Redoxsystems	17
6. Verwandlung von chemischer in mechanische Energie	28

LITERATURVERZEICHNIS (theoretischer Teil)	31
---	----

EXPERIMENTELLER TEIL

A. Mögliche Wege der Synthese	32
B. Beschreibung der Versuche	39
1. Die Ausgangsprodukte	39
Vinylacetat	39
N-Allylharnstoff	40
2. Synthese und Strukturnachweis der N-Allylbarbitursäure	41
Synthese	41
Strukturnachweis	42
3. Die Copolymerisation	43
4. Oxydation des Copolymeren mit Chromtrioxyd in Eisessig zu Alloxan	44
5. Umesterung der Acetatgruppen mit Mg-methylat + Na-methylat zu Polyvinylalkohol	46
6. Das Redoxsystem Alloxan-Dialursäure	48
7. Das Redoxsystem 2-Methylnaphthochinon-2-Methylnaphthohydrochinon (Vit.-K-komponente)	50
8. Herstellung der Folien und Streckvulkanisation	51

9. Redoxversuche an der Lamelle durch katalytische Reduktion und Oxydation	51
10. Umesterung der Acetatgruppen vor der Oxydation, Kondensation mit Benzaldehyd und Versuche zur Ozonspaltung	53
LITERATURVERZEICHNIS (experimenteller Teil)	56
ZUSAMMENFASSUNG	57
CURRICULUM VITAE	59

EINLEITUNG

Die physiologische Funktion eines Muskels besteht darin, durch Kontraktion mechanische Arbeit zu leisten. Eine allgemeine Eigenschaft des Protoplasmas, die Kontraktilität, ist im Falle der Muskelzelle auf Höchste entwickelt worden und verleiht dieser Zelle ihren besonderen Charakter. Diese Kontraktilität setzt zwei Einrichtungen voraus:

1. Strukturelemente, welche sich beliebig reversibel verkürzen können; eine Eigenschaft also, welche mit der Gestalt dieser Strukturelemente verknüpft ist.
2. Einen chemischen Mechanismus, welcher diese Verkürzung bewirken und wieder rückgängig machen kann. Dieser Mechanismus muss darüber hinaus auch die Energie für diesen Vorgang liefern können.

Während nun die Vorgänge, welche die Energie für die Muskelkontraktion liefern schon sehr gut erforscht sind, besitzt man über die Struktur der kontraktile Elemente und die Natur des eigentlichen Kontraktionsvorganges wenig sichere Kenntnisse. Insbesondere sind sehr wenige Systeme bekannt, die für eine Umwandlung von chemischer in mechanische Energie in Frage kommen. Es gehört in den Forschungsbereich der makromolekularen Chemie durch die Aufklärung der Myosinfeinstruktur die Grundlagen zu liefern für ein Verständnis der ATP-Spaltung, welche ja durch das Myosinmolekül oder durch Teile davon zustandekommt. (l.c. 19, 29). Wie die chemische Energie der Phosphatbindung

in potentielle Energie der gespannten Myosinfibrille verwandelt wird, könnte dann durch die physikalische Chemie beantwortet werden. Ohne ein Problem, das sich erst später stellen wird, vorwegzunehmen, ist es aber jetzt schon wichtig die praktischen Möglichkeiten zu übersehen, welche grundsätzlich für eine solche Energieumwandlung in Frage kommen. Nach dem 2. Hauptsatz der Wärmetheorie ist es immer möglich einen bestimmten Teil der Gesamtenergietönung ($-U$) einer chemischen Reaktion, nämlich den Ateil ($-A_{\text{rev}}$), bei isotherm-reversibler Führung in mechanische Energie zu verwandeln. Der so gewonnene Betrag an mechanischer Energie, die freie Energie des betreffenden Vorganges, ist nur vom Anfangs- und Endzustand der Reaktion abhängig und vom Wege der beschritten wird gänzlich unabhängig. Obwohl somit jede chemische Reaktion für eine solche Energieumwandlung herangezogen werden kann ist es doch von Interesse nach den praktisch möglichen Wegen zu fragen, die speziell bei den biologischen Bedingungen der Muskelkontraktion gegeben sind.

Als erster grundsätzlich gangbarer Weg sei die von VAN'T HOFF im Jahre 1883 angegebene Methode erwähnt, bei welcher die mechanische Energie als Druck-Volumenarbeit erhalten wird, welche mit der reversiblen Verdünnung oder Konzentrierung von Lösungen oder Gasen mit Hilfe von selektiv-permeablen Membranen verbunden ist. Ein zweiter Weg wäre die von HELMHOLTZ (1882) sowie durch NERNST (1889) angegebene Erzeugung von elektrischer Energie durch galvanische Elemente, und schliesslich ein dritter Weg, die von GIBBS (1877) gefundene Erzeugung von mechanischer Energie durch Benützung der Oberflächenaktivität. Eine vierte Möglichkeit geht auf Aussagen zurück, die von

E. WOHLISCH (l.c. 1) und daran anschliessende Arbeiten von K.H. MEYER (l.c. 2) gemacht wurden, wonach die Muskelkontraktion mit thermokinetischen Eigenschaften und mit der Zustandswahrscheinlichkeit hochpolymerer Moleküle im Zusammenhang steht. (l.c. 16).

Es ist vorallem das Verdienst von W.KUHN und seiner Mitarbeiter, welche diese Vorstellungen in einer ausgedehnten Folge von Arbeiten nicht nur theoretisch begründet, sondern auch ein Modell gefunden haben, welches in vitro zu einer reversiblen Arbeitsleistung durch Kontraktion und Dehnung befähigt ist. (l.c. 3 bis 15).

Die vorliegende Arbeit stützt sich auf die an diesem Modell gewonnenen theoretischen und praktischen Erfahrungen, hat also weitgehend dieselben theoretischen Grundlagen, bedeutet aber insofern einen Fortschritt, als dabei eine völlig neuartige Möglichkeit der Energieumwandlung beobachtet wurde. Sie nimmt auch Rücksicht auf die besondere Tatsache der pH-Konstanz vieler Lebensvorgänge und berücksichtigt auch die weite Verbreitung der gekoppelten Redoxreaktionen im gesamten Bereich der physiologischen Chemie.

Das neue Muskelmodell stellt ein hochpolymeres Redoxsystem dar, das in pH-konstantem Milieu durch reversible Oxydation und Reduktion gesteuert wird, wodurch ebenfalls reversible Kontraktionen und Dehnungen der makroskopischen Lamelle erzwungen werden. Im Gegensatz zum "pH-Muskel" sei er kurz als "Redoxmuskel" bezeichnet.

THEORETISCHER TEIL

Um das neue Muskelmodell verständlich zu machen und sein Verhalten in den Versuchen zu erklären, seien zuerst die von W.KUHN und seinen Mitarbeitern gewonnenen Erkenntnisse in kurzer Zusammenfassung der Originalarbeiten vorausgeschickt.

Die ersten beiden Abschnitte befassen sich mit der statistischen Gestalt hochpolymerer Fadenmoleküle, welche keine elektrische Ladung tragen. In Abschnitt 3 wird gezeigt, wie die Gestalt im Falle sogenannter Polyelektrolyte in empfindlicher Weise von der elektrischen Aufladung der Fäden abhängt und in Abschnitt 4, wie diese Formänderungen auf makroskopische Systeme übertragen werden können. In Abschnitt 5 werden die Besonderheiten des hochpolymeren Redoxsystems und die damit verbundenen Versuche besprochen. Abschnitt 6 enthält die Ueberlegungen, welche die Umwandlung von chemischer in mechanische Energie betreffen.

1. Die statistische Gestalt ungeladener Makromoleküle

Die wirkliche Gestalt, welche ein sich selbst überlassenes Fadenmolekül, das aus P monomeren Resten der Länge b besteht in seiner Lösung annimmt, wird nicht die einer gestreckten Zickzackkette sein, sondern sie wird etwa mit einem losen Knäuel vergleichbar werden. (l.c. 3, 4). Unter dem Einfluss der Wärmebewegung wird durch Betätigung der Achsen freier Drehbarkeit seine Gestalt dauernd verändert, sodass in einer Lösung, welche viele Moleküle

desselben Polymerisationsgrades enthält, die verschiedensten Molekülformen nebeneinander vorkommen werden. W.KUHN hat gezeigt, dass die "mittlere Gestalt", welche solche Moleküle in Lösung annehmen, durch die Angabe einer einzigen Grösse h , des Abstandes zwischen Fadenanfangspunkt und Endpunkt weitgehend festgelegt ist.

Durch Einführung des statistischen Fadenelementes (l.c. 3, 4), welches durch die Gesamtlänge L des Fadens und durch das mittlere Abstandsquadrat $\overline{h^2}$ selbst wieder eindeutig definiert ist, gelang es die Häufigkeitsverteilung $W(h)$ für eine Gesamtheit von Fadenmolekülen vom Polymerisationsgrad P zu finden.

Für diese statistische Betrachtung über die in dieser Gesamtheit von Fadenmolekülen vorkommenden Molekülgestalten hat W.KUHN den aus P monomeren Resten bestehenden Faden durch ein aus N_m statistischen Fadenelementen der Länge A_m bestehendes Modell ersetzt. Das Modell besitzt dann bei völliger Streckung ebenfalls die Gesamtlänge

$$L = N_m \cdot A_m = P \cdot b \quad (1)$$

In erster Näherung gilt nun für die Wahrscheinlichkeit $W(h)dh$ dafür, dass der Abstand zwischen Anfangs- und Endpunkt eines herausgegriffenen Moleküls einen zwischen h und $h + dh$ liegenden Betrag besitzt:

$$W(h)dh = \text{const } e^{-\frac{3h^2}{2N_m A_m}} \cdot h^2 dh \quad (2)$$

Der Wert der Konstanten beträgt:

$$\left(\frac{3}{2N_m A_m}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{4}{\sqrt{\pi}} \quad (3)$$

Für eine genauere Beschreibung, vorallem bei elektrisch geladenen Fadenmolekülen im Falle völliger Streckung, versagt obige Formel an der Grenze $h \rightarrow L$ weil für Moleküle mit $h > L$, $W(h)$ nicht Null wird und ist zu ersetzen durch die genauere Formel

$$W(h)dh = \text{const } e^{-\frac{1}{A_m} \int_0^h \beta(h) dh} h^2 dh \quad (4)$$

wobei $\beta(h)$ die inverse Langevin'sche Funktion des Argumentes $\frac{h}{N_m A_m}$ bedeutet. Mit Hilfe der Verteilungsfunktion können nun die Mittelwerte $\overline{h}$ und $\overline{h^2}$ angegeben werden. Für den quadratischen Mittelwert von h gilt die wichtige Beziehung

$$\overline{h^2} = N_m \cdot A_m^2 \quad (5)$$

(siehe Anhang zu Arbeit l.c. 15).

2. Statistische Rückstellkraft bei Einzelmolekülen, deren Enden im Abstand h voneinander festgehalten werden

Die Kurve I der Abb. 1 zeigt den Verlauf der Häufigkeitsverteilung $W(h)$ (Ordinate) als Funktion des Endenabstandes h (Abszisse).

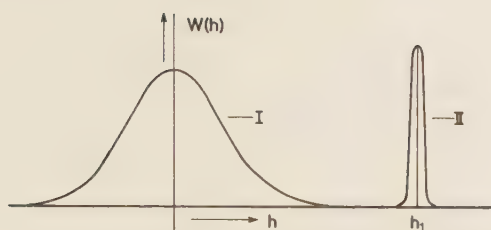


Abb. 1

Häufigkeitsverteilung $W(h)$ bei einer Gesamtheit von Fadenmolekülen.

Kurve I. Normalverteilung, die sich durch Wärmebewegung von selbst einstellt.

Kurve II. Künstlich herbeigeführte Verteilung, bei welcher sich die Endpunkte um h_1 scharen.

Es ist von grösster Bedeutung, dass sich diese "Normalverteilung" in einer sich selbst überlassenen Mannigfaltigkeit von Fadenmolekülen durch Wärmebewegung von selbst einstellt. Eine von dieser Normalverteilung abweichende Verteilung (Kurve II) in welcher sich alle Moleküle um einen relativ grossen Wert h_1 scharen, könnte demnach nur aufrecht erhalten werden, wenn wir an den Fadenenden eine Kraft anbringen, welche die Moleküle an einer Rückkehr in diese Normalverteilung verhindert.

Nach dem Prinzip von Boltzmann erhält man für die Entropie dieses von h abhängigen Zustandes sofort:

$$S = k \ln W(h) \quad (6)$$

und daraus durch Multiplikation mit T die freie Energie

$$F = - T \cdot S \quad (7)$$

weil die Gesamtenergie des Fadens von h unabhängig ist, die verschiedenen Molekülkonstellationen somit energetisch gleichwertig sind. In bekannter Weise ist dann die Kraft K' , welche benötigt wird um die Fadenenden im Abstand h zu halten

$$K' = + \frac{\partial F}{\partial h} \quad (8)$$

Sie wird solange h viel kleiner als L mit Hilfe von Formel (2)

$$K' = 3kT \frac{h}{N_m A_m^2} \quad (9)$$

$$(\text{gültig für } \frac{h}{N_m A_m} \leq 0,3)$$

Für grössere Werte von h erhält man für K' unter Benützung der genauen Verteilungsfunktion (4) die für $\frac{h}{N_m A_m} > 0,5$ brauchbare Beziehung (siehe Anhang von Arbeit l.c. 15)

$$K' = \frac{kT}{A_m} \frac{1}{1 - \frac{h}{N_m A_m}} \quad (10)$$

$$(\text{gültig für } \frac{h}{N_m A_m} > 0,5)$$

Man erkennt, dass für $h = N_m \cdot A_m$, $K' \rightarrow \infty$ geht, weil dann der Nenner von (10) verschwindet.

3. Einfluss elektrischer Ladungen auf die Gestalt von Makromolekülen

a. Im Falle hochverdünnter Lösungen

Die vorher erwähnte Energiegleichheit aller Molekülgestalten geht verloren, wenn elektrische Ladungen auf dem in Lösung befindlichen Faden angebracht werden. Nehmen wir als Beispiel für einen Polyelektrolyten die Polyacrylsäure und setzen wir voraus, dass der Bruchteil α der vorhandenen Carboxylgruppen durch NaOH neutralisiert sei, so haben wir ein System von Fäden vor uns, welche $\alpha \cdot P$ negative Ladungen tragen. Dabei ist natürlich vorausgesetzt, dass die COONa-Gruppen alle elektrolytisch dissoziiert sind, was im Falle der Polyacrylsäure weitgehend zutrifft.

Ist dabei die Lösung sehr verdünnt, so werden sich alle bei der Dissoziation entstandenen Na-ionen in grosser Entfernung von den negativen Ladungen der COO^- - Gruppen aufhalten. Die auf dem Faden befindlichen gleichsinnigen Ladungen werden sich deshalb gegenseitig abstossen und so eine teilweise oder völlige Entknäuelung des Fadens hervorrufen. Setzen wir diese Coulomb'sche Abstossungskraft jener Kraft gleich, welche erforderlich war, um die von der Normalverteilung abweichende Verteilung der Kurve II in Abb. 1 zu erhalten, so können wir die bei jedem Ionisationsgrad α zu erwartende Entknäuelung abschätzen. Eine exakte Lösung des Problems gelingt mit Hilfe des Maxwell - Boltzmann - Prinzips, wonach die Wahrscheinlichkeit eines Zustandes, welchem die Energie U zukommt, gleich ist $e^{-\frac{U}{kT}}$ mal die a priori Wahrscheinlichkeit, welche demselben Zustande bei Vernachlässigung des Energieeinflusses

(z.B. bei sehr hoher Temperatur) zukäme.

Durch Kombination dieser Aussage mit der Wahrscheinlichkeit $W(h)dh$ in dem Falle, dass alle h -Werte energetisch gleich sind, also mit der Beziehung (4) erhalten wir somit die Verteilungsfunktion $W(h)$ für den in Lösung auf dem Ionisationsgrad α befindlichen Faden.

$$W(h) = \text{const } e^{-\frac{1}{A_m} \int_0^h \beta(h) dh} \cdot e^{-\frac{U(h, \alpha)}{kT}} \cdot h^2 \quad (11)$$

U ist also hier die Energie, welche einem Faden mit dem Abstand h und Ionisationsgrad α zukommt. Für ihre Berechnung siehe Anhang der Arbeit l.c. 15. Die Verteilungsfunktion $W(h)$, die man im Falle von Polyacrylsäure vom Polymerisationsgrad $P = 400$ unter Zugrundelegung eines Wertes $A_m = 10^{-7}$ cm für die wässrige Lösung bei Zimmertemperatur und verschiedenen Ionisationsgraden α erhält, ist in Abb. 2 wiedergegeben.

Aus diesen Kurven erkennt man, wie ein Ionisationsgrad $\alpha = 0,06$ (6%) bereits eine wesentliche Entknäuelung zur Folge hat und dass der Abstand der Fadenenden bei einem Ionisationsgrad von 20% bereits etwa 70% und bei einem Ionisationsgrad von 65% sogar 95% des maximal möglichen Abstandes L beträgt.

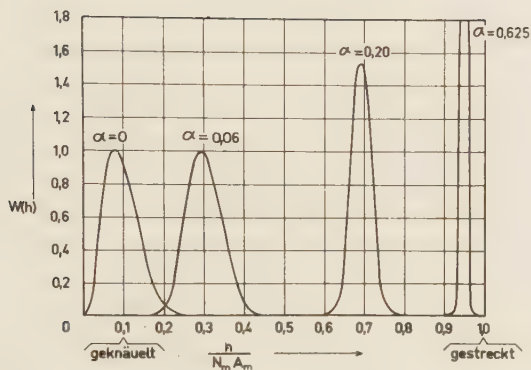


Abb. 2. Verteilungsfunktion für Polyacrylsäure vom Polymerisationsgrad $P = 400$; $N_m = 100$; $A_m = 10^{-7}$ cm in H_2O . $W(h)$ als Ordinate gegen $h/N_m A_m$ als Abszisse für verschiedene Ionisationsgrade des Molekülfadens. (Schematisch aus Arbeit 15, S. 113).

Man erkennt, dass schon eine praktisch völlige Streckung der Molekülfäden erwartet werden darf, wenn die Säure in verdünnter Lösung zur Hälfte neutralisiert wird. Den Beweis für diese Erwartungen entnimmt man z.B. aus Beobachtungen der Viscosität sowie der Strömungsdoppelbrechung solcher Lösungen. (l.c. 6, 17, 18, 19, 20).

b. Im Falle hoher Konzentration und bei Salzeinfluss

Bei höheren Polyacrylat-konzentrationen, oder auch, wenn die Lösung beträchtliche Mengen eines Neutralsalzes enthält, wird sich ein wesentlicher Teil der Gegenionen innerhalb des vom Fadenmolekül gebildeten Knäuels aufhalten. Die gegenseitige Wirkung der negativen Ladungen aufeinander wird dann durch die innerhalb des Knäuels befindlichen Gegenionen abgeschirmt und somit die Abstossungskräfte, welche eine Entknäuelung des Fadens herbeigeführt haben, abgeschwächt.

Die Streckung der Fäden wird auf diese Weise unvollständig, was z.B. an der Verkleinerung der Viskositätszahl experimentell verfolgt werden kann. (l.c. 21). Eine annähernd quantitative Behandlung dieser veränderten Bedingungen gelang O. KUENZLE durch Anwendung der Elektrolyttheorie von DEBYE und HUECKEL. (l.c. 21, 30).

4. Uebertragung der Aenderung der Molekülgestalt auf Makrosysteme

Es ist W. KUHN und seinen Mitarbeitern gelungen, die an gelösten polyvalenten Fadenmolekülen gefundene reversible Kontraktion und Dehnung auf makroskopische Systeme zu übertragen und zur Herstellung von mechanischer aus chemischer Energie zu verwenden.

Man erhält solche makroskopische Systeme, indem Fadenmoleküle, welche ionisierbare Gruppen tragen, zu einem räumlichen Netzwerk

vereinigt werden. Für die Herstellung solcher Systeme sind mit Erfolg folgende Wege beschritten worden: (l.c. 7, 8) Ein isotropes räumliches Netzwerk hat man z.B. erhalten durch Copolymerisation von Methacrylsäure mit Divinylbenzol. (l.c. 22).

Lamellen mit besonders guten Festigkeitseigenschaften erhält man, wenn man Polyacrylsäure mit Polyvinylalkohol vernetzt. (l.c. 8). Diese Lamellen, welche z.B. 20 - 50% Polyacrylsäure und 80 - 50% Polyvinylalkohol enthalten können, zeigen die günstigsten Eigenschaften, wenn sie mit 500 - 1000 kg/cm² Zugbelastung bei 120° etwa 10 - 30 Sekunden streckvulkanisiert werden. Ein weiteres Netzwerk aus polyvalenten Fadenmolekülen ist das im Titel erwähnte hochpolymere Redoxsystem, dessen Synthese das wesentliche Ziel dieser vorliegenden Arbeit war. Seine Besonderheiten und neuen Eigenschaften sollen im nächsten Abschnitt besprochen werden. In jedem der genannten Fälle sind die Folien, welche vor dem Vulkanisieren in Wasser löslich waren, nach dem Erhitzen in Wasser wohl quellbar aber nicht mehr löslich. Die Folien zeigen beim Einbringen in Wasser eine starke Quellung, auch quer zur Fadenachse, und verkürzen sich um etwa 50% in der Längsrichtung.

Die im vorigen Abschnitt gewonnenen Erkenntnisse über den Einfluss elektrischer Ladungen auf einzelne in Lösung befindliche polyvalente Fadenmoleküle, können nun auf solche räumliche Netzwerke übertragen werden. Dabei ist auch einzusehen, dass man dem Falle relativ konzentrierter Lösungen näher steht, als dem einer hochverdünnten Lösung.

Die auf einem hervorgehobenen Netzbogen vorhandenen elektrischen Ladungen werden ja in einem räumlichen Netzwerk nicht nur durch die Alkaliionen elektrisch beeinflusst, welche vom hervorgehobenen Netzbogen abgespalten wurden, sondern auch durch Gegenionen, welche von benachbarten Netzbogen stammen. Ausserdem werden die Abstände zwischen den Carboxylat-ionen desselben Netzbogens von derselben Grössenordnung sein, wie die zu einer ihm fremden COO^- - Gruppe. Alle diese Tatsachen haben zur Folge, dass die Abstossungskräfte kleiner sein werden, als beim Einzelfaden in hochverdünnter Lösung. Trotzdem ist auch beim ionisierten Gel unter diesen Umständen eine praktisch völlige Streckung der Netzbogen möglich, welche aber zur Hauptsache durch das Verdünnungsbestreben der im Gel vorhandenen beweglichen Ionen verursacht wird. Die Streckung ist also vorallem durch Donnan-osmotische Kräfte zu deuten. (l.c. 23, 24, 25).

Betrachten wir ein Gel, dessen ionisierbare Gruppen bis zu einem Bruchteil α neutralisiert sind und welches mit reinem Wasser in Berührung steht. Da die ionisierbaren Gruppen an das Gelgerüst gebunden sind, die neutralisierenden Gegenionen jedoch in das Wasser übertreten können, so wird sich zwischen dem Gel und dem Einbettungsmedium ein Donnan-Gleichgewicht ausbilden, bei welchem die Konzentration im Gel grösser ist als ausserhalb des Gels. Die Gegenionen werden sogar praktisch vollständig im Gel zurückgehalten. Das bedeutet jedoch, dass das Gel eine im Vergleich zum umgebenden Ionenmilieu hypertonische Lösung enthält. Das Gel wird als Folge dieser Hypertonie aus der Umgebung Wasser aufnehmen und als Folge davon eine erhöhte Quellung zeigen, welche eine Streckung der

Netzbogen verursacht. Die Verdünnung der im Gel enthaltenen Ionenlösung bedeutet ja eine Entropievermehrung des Systems, die Streckung der Netzbogen (Vergrösserung der h -Werte) dagegen eine Entropieabnahme, welche sich darin äussert, dass die Netzbogen dieser Quellung eine Kraft entgegensetzen. Die Kraft durch welche die Quellung hervorgebracht wird, ist in roher Näherung proportional der Konzentration der beweglichen Ionen im Gel und damit auch annähert proportional dem Ionisationsgrad α .

Enthält das umgebende Milieu zusätzliche Elektrolyte, so wird die Donnan-osmotische Quellung wohl merklich vermindert, reicht aber aus, um bei schwachem oder mittlerem Elektrolytgehalt auch bei mässig starkem Ionisationsgrad eine praktisch völlige Streckung der Netzbogen herbeizuführen. (Für eine quantitative Behandlung siehe Arbeit l.c. 13 im Anhang).

Die Schlussfolgerungen dieser Betrachtung zeigen, dass wenn die Konzentration der Carboxylationen im Gel sehr viel grösser ist als im Aussenmedium, im Falle der Polyacrylsäure auf jedem statistischen Fadenelement ungefähr eine ionisierte Gruppe vorhanden sein muss, damit der Donnan-osmotische Druck, welcher also im Verdünnungsbestreben der im Gel enthaltenen Ionen seine Ursache hat, eine völlige Streckung der Netzbogen hervorbringt. In Uebereinstimmung damit ist im Falle des Polyvinylalkohol-Polyacrylsäure-Systems gemäss Abb. 3 die völlige Streckung des Systems bei $\alpha = 0,35$ praktisch erreicht.

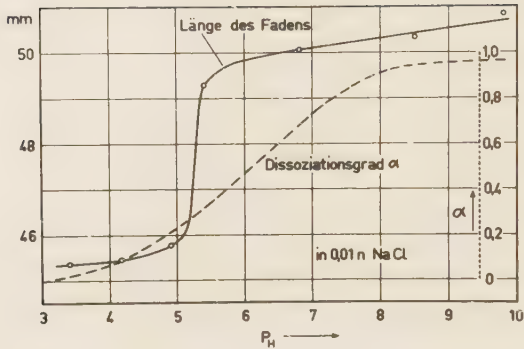


Abb. 3. Ausgezogene Kurve: Abhängigkeit der Länge eines Polyvinylalkohol-Polyacrylsäurefadens vom pH. Gestrichelte Kurve: Zusammenhang zwischen Dissoziationsgrad α und pH bei der Polyacrylsäure. Man beachte, dass die Streckung schon beim Uebergang von $\alpha = 0,25$ zu $\alpha = 0,35$ erfolgt. (Nach Arbeit 26 und 27).

Einen wesentlichen Unterschied entdeckt man bei Betrachtung dieser Arbeit darin, dass der osmotische Effekt eine Proportionalität mit α , der elektrostatische dagegen eine Proportionalität mit α^2 aufweist. Bei einer pH-Änderung des Einbettungsmilieus zeigen deshalb PVA - PAS - Lamellen eine starke reversible Dehnung und Kontraktion, wie sie in Abb. 4 dargestellt ist.

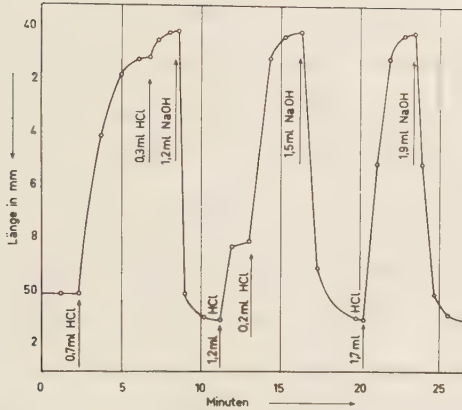


Abb. 4. Längenänderung eines Fadens, aus 80% Polyvinylalkohol und 20% Polyacrylsäure, bei Zugabe von Lauge und Säure (0,02n).
Einbettungsmedium 10 cm^3 0,01 n NaCl in H_2O .
Belastung 360 mg.
(Schematisch aus Arbeit 12, S. 496).

Vergleicht man diese Längenänderungen mit den Dehnungen und Kontraktionen, welche von M. GERENDAS und A. SZENT-GYÖRGYI (l.c. 28, 29) an Myosinfäden beobachtet wurden, so wird sofort die qualitative und quantitative Übereinstimmung auffallen.

5. Die besonderen Eigenschaften des hochpolymeren Redoxsystems

Neben dem Na-K-Ca-Verhältnis, neben der Körpertemperatur und dem osmotischen Druck, gehört auch der pH zu den physikalisch-chemischen Größen des "milieu interieur" welche durch Regulationsmechanismen mit erstaunlicher Präzision konstant gehalten werden. Die geringe Nachgiebigkeit der Gewebeflüssigkeit gegen alkalische

oder saure Zusätze ist so auffällig, dass der pH für beinahe alle physiologischen Prozesse die Bedeutung einer Schutzkonstanten gewinnt. Mehrfach überlagerte Puffersysteme, unter denen die Proteine als Ampholyte besonders wirksam sind, werden deshalb nicht nur im Blut sondern auch in jeder Zelle gefunden.

Es war deshalb besonders reizvoll die Bedingung der pH-Konstanz in unsere Pläne einzubauen und ein kontraktiles System zu suchen, welches in gepuffertem Milieu zu reversibler Arbeitsleistung verwendet werden kann. Gestützt auf die in den vorigen Abschnitten dargestellten Erkenntnisse müsste ein solches Fadenmolekül folgende Merkmale besitzen:

1. Es müsste funktionelle Gruppen tragen, die bei einem bestimmten pH z.B. in einer Pufferlösung so ionisiert sind, dass sie am gesamten Molekül den Ionisationsgrad α_1 erzeugen. Er sei als Zustand I bezeichnet.
2. Es müsste eine Umwandlung in einen Zustand II mit dem Ionisationsgrad α_2 möglich sein, durch eine reversible chemische Reaktion in dieser Pufferlösung.

Man erkennt sofort, dass sich ein solches Fadenmolekül in hochverdünnter Lösung beim Uebergang aus dem Zustand I in den Zustand II ebenso verhalten wird, wie die in Abschnitt 3 erwähnte Polyacrylsäure. Die Gesamtenergie U des Fadens ist ja eine angebbare Funktion von α und h , dem Abstand zwischen den Fadenenden. Wenn weiter die Parameter N_m und A_m , welche von der chemischen Beschaffenheit des Fadens abhängen, bekannt sind, so kann die Verteilungsfunktion $W(h)$ mit Hilfe der Formel (11) berechnet werden.

Wird der pH der Pufferlösung etwa so gewählt, dass $\alpha_2 > \alpha_1$, so wird durch die Aufladung des Fadens beim Uebergang aus dem Zustand I in den Zustand II eine Entknäuelung des Fadens bewirkt, wie sie in Abschnitt 3 aus Abb. 2 erkenntlich wird.

Um von einem Fadenmolekül, an welchem das erwähnte Verhalten zu beobachten wäre, eine konkrete Vorstellung zu besitzen, denke man sich etwa Polyvinylalkohol als Trägermolekül und ersetze z.B. jede fünfte OH-Gruppe durch den Molekülrest einer schwachen Säure mit der Dissoziationskonstanten $K_{s_1} = 10^{-7}$. Es sei weiter angenommen, dass eine reversible chemische Reaktion bekannt sei, welche diesen Molekülrest in eine starke Säure mit der Konstanten $K_{s_2} = 10^{-3}$ verwandelt, so würde man für diese Reaktion einen Puffer wählen, dessen pH bei 5 liegt. Im Zustand I wäre in diesem Fall $\alpha_1 \approx 0\%$ und im Zustand II dagegen α_2 praktisch 100%. (siehe Abb. 5)

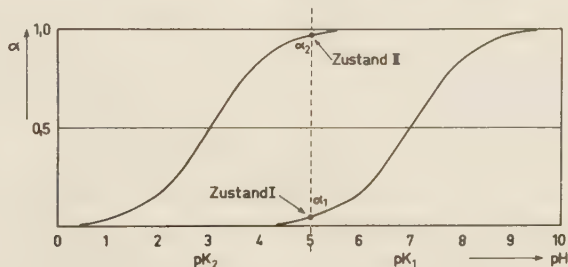


Abb. 5. Änderung des Dissoziationsgrads α beim Uebergang einer Säure mit pK_1 in eine Säure mit pK_2 durch chem. Reaktion in einer Pufferlösung mit $\text{pH} = 5$.

Um eine weitere Anpassung an biologische Verhältnisse im Sinne der in der Einleitung gemachten Bemerkung zu erzielen, wird man unter den bekannten reversiblen Redoxsystemen jene aussuchen, deren

Redoxstufen durch verschiedene Dissoziationskonstanten K_s charakterisiert sind. Also z.B. ein Redoxsystem, dessen Säurekonstante $K_{s,red}$ in der reduzierten Stufe merklich grösser ist als $K_{s,ox}$ in der oxydierten Stufe, oder auch umgekehrt. Man wird auch darauf achten, dass die chemische Umwandlung wenn möglich als katalytische Hydrierung oder Oxydation durchführbar ist, um damit eine möglichst einfache Arbeitsweise zu gewährleisten. Damit sind auch unübersehbare Störungen durch zusätzliche Chemikalien und deren Anhäufung im Reaktionsmilieu ausgeschlossen.

Von den solchermassen in Frage kommenden Redoxsystemen erwähne ich folgende Beispiele:

Bernsteinsäure



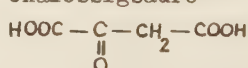
Fumarsäure



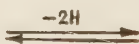
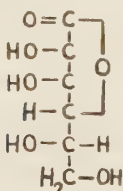
Apfelsäure



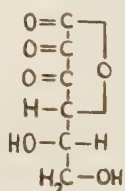
Oxalelessigsäure



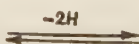
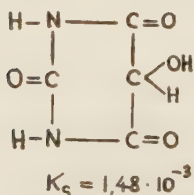
Ascorbinsäure



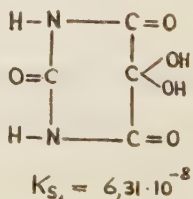
Dehydroascorbinsäure



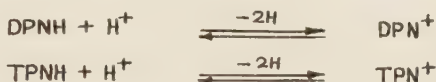
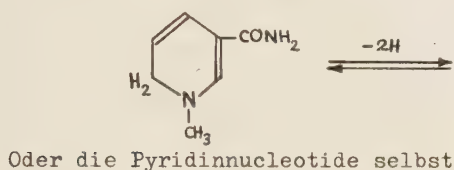
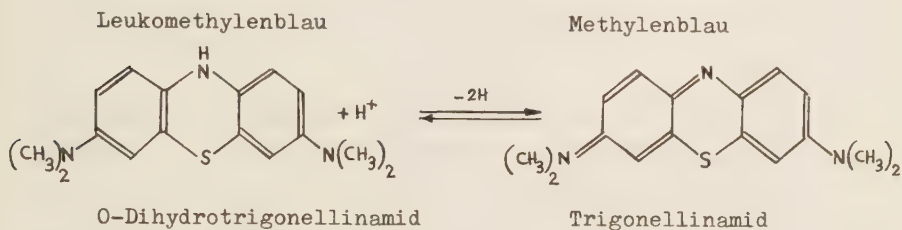
Dialursäure + H_2O



Alloxan + H_2 $E_0 = 0,3693$ Volt



Redoxsysteme, die in ähnlicher Weise für eine reversible Aufladung und Entladung in Frage kommen, wären z.B.



Hochpolymere Systeme mit den obigen Redoxpaaren wären auch über diese Arbeit hinaus von Interesse, weil sich damit je nach Wahl der Trägersubstanz vielleicht substratspezifische Effekte erzielen liessen. Wir haben für unser Modell das Dialursäure-Alloxansystem gewählt, weil es infolge des grossen Unterschiedes zwischen den Säurekonstanten, neben anderen Gründen dazu besonders geeignet erschien, und weil sich die völlige Reversibilität dieses Systems durch katalytische Hydrier- und Oxydierversuche mit gasförmigem H_2 bzw. O_2 sicherstellen liess. (siehe Exp. Teil S. 48). Die Synthese des hochpolymeren Redoxsystems gelang durch Copolymerisation von Vinylacetat mit N-Allylbarbitursäure, Oxydation der Barbitursäure zu

Alloxan und nachfolgende Verseifung des Acetats zu Polyvinylalkohol in der letzten Reaktionsstufe. (siehe Exp. Teil S.34f) Das Hochpolymere wäre damit etwa als Polyvinylalkohol-Polyallylalloxan-System zu bezeichnen.

Wir haben für unsere Versuche ein Copolymerisat verwendet, welches 20 Mol% Allylbarbitursäure enthielt, sodass im endgültigen Fadenmolekül bei theoretischer Ausbeute und bei regelmässiger Verteilung jede fünfte monomere Einheit aus Allylalloxan bestehen musste. Die Hydrierkurven am Hochpolymeren selbst zeigen, dass diese Tatsache nicht zutrifft und dass im Makromolekül höchstens jede zweite Alloxanstelle intakt war.

Die Länge des statistischen Fadenelementes wird beim Redoxpolymeren infolge sterischer Gründe sicher grösser sein als bei der Polyacrylsäure, bei welcher das Element 10 monomere Einheiten umfasst. Vergleicht man das Redoxpolymere auf Grund seiner räumlichen Struktur etwa mit der Methylcellulose, deren statistische Fadenelemente aus denselben Gründen 25 Monomereinheiten umfassen, so können etwa zwei ionisierbare Gruppen pro Fadenelement angenommen werden.

Eine Erhöhung des Alloxangehaltes war aus verschiedenen Gründen nicht möglich. Einmal, weil der Polymerisationsgrad mit zunehmender Konzentration des Allylmonomeren rasch absinkt (siehe Exp. Teil S.34) und ferner, weil die Hydroxylgruppen für die Vernetzung und Wasserlöslichkeit (Quellbarkeit) des Systems unbedingt notwendig sind.

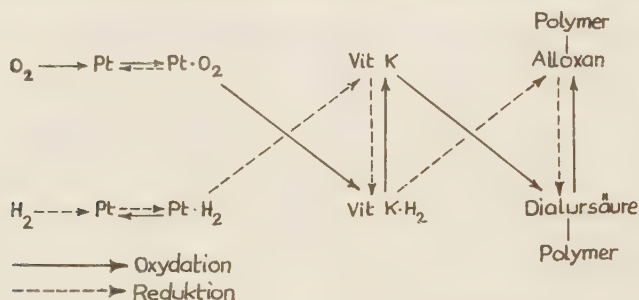
Für die Vernetzung der Grundsubstanz wurde mit Erfolg die Methode angewendet, welche sich beim Polyacrylsäure-System sehr gut bewährt hat.

Ein Gemisch aus einem Teil Polyvinylalkohol und einem Teil Redoxpolymerem wurde in wässriger Lösung auf eine nivellierte Glasplatte ausgegossen und an staubfreiem Ort eingetrocknet. Man erhält so Folien, die sich leicht von der Glasplatte ablösen und in Streifen schneiden lassen. Sie werden unter einer Zugbelastung von 500-1000 kg/cm² bei 110° etwa 10 - 30 Sekunden streckvulkanisiert.

Auch hier sind die Lamellen wie schon früher angegeben nach der Streckvulkanisation in Wasser wohl quellbar aber nicht mehr löslich, und zeigen beim Einbringen in das Wasser die typische Verkürzung um etwa 50% in der Längsrichtung. Sie wurden vor Beginn der Versuche in destilliertem Wasser etwa eine Stunde dialysiert um etwa lösliche Verunreinigungen zu entfernen. Die in der beschriebenen Weise hergestellten und in Wasser gequollenen Lamellen werden nun an passender Vorrichtung aufgehängt und in eine Pufferlösung mit pH 5 gebracht. Man erkennt, dass der pH 5 ungefähr zwischen den pK-Werten von Alloxan und Dialursäure liegt und deshalb maximale Änderungen der α -Werte garantiert.

Da eine katalytische Oxydation und Reduktion mit den elementaren Gasen O₂ und H₂ in dieser Anordnung nicht möglich ist, musste dem Reaktionsmilieu ein lösliches Redoxsystem zugesetzt werden, welches im Sinne einer Ueberträgerreaktion mit dem Dialursäure-Alloxan-System in der Lamelle reagieren konnte. Dabei war natürlich vorauszusetzen, dass dieses System selbst völlig reversibel arbeitet und mit dem Redoxsystem in der Lamelle keine unerwünschten Nebenreaktionen eingeht. Zudem durften die Redoxpotentiale der beiden Systeme für eine reversible Anwendung nicht zu weit auseinanderliegen. Das System

2-Methylnaphthochinon/2-Methylnaphthohydrochinon (Vitamin K-Komponente) hat alle diese Bedingungen erfüllt (siehe Exp. Teil S. 50) und sein Redoxpotential ($E_0 = 0,394$ Volt) weicht von dem des Dialursäure-Alloxan-Systems ($E_0 = 0,3693$ Volt) nur um 24,7 Millivolt ab. Damit ergab sich folgende völlig reversible Redoxkette.



Da beide Redoxpotentiale vom pH in derselben Weise abhängig sind, bleibt ihre relative Lage unverändert. Für ein bestimmtes pH ist ja

$$E' = E_0 - \frac{RT}{nF} \ln \sqrt{P'} - \frac{RT}{nF} \cdot 2,3026 \text{ pH} \quad (12)$$

und wenn der pH um eine Einheit erhöht wird

$$E'' = E_0 - \frac{RT}{nF} \ln \sqrt{P'} - \frac{RT}{nF} \cdot 2,3026 (\text{pH} + 1) \quad (12a)$$

und $\Delta E = E'' - E'$ wird somit $-\frac{RT}{nF} \cdot 2,3026$ (13)

Das Potential wird also bei einer pH-Änderung um eine Einheit um diesen Betrag vermindert. Das trifft aber in beiden Fällen zu, da für beide Systeme $n = 2$. (Bei 303°K und $n = 2$ erhält man $-0,06$ Volt). Die in der beschriebenen Weise behandelten Lamellen zeigen nun

ähnlich wie der "pH-Muskel" vollkommen reversible Längenänderungen bei der Reduktion und Oxydation, allerdings mit umgekehrtem Vorzeichen. Die Abb. 6 zeigt das Verhalten einer Lamelle von ca. 30 mg Trockengewicht mit einem Alloxangehalt von 0,1 Mol/Liter in gequollenem Zustand in 0,1 molarem Na-acetat-Essigsäurepuffer bei pH 5. Die Länge der Lamelle betrug in oxydierten Zustand 102 mm und erlitt eine Verkürzung bei der Reduktion um 12 mm d.h. um 11,75% der anfänglichen Länge, um bei der Oxydation wieder beinahe die ursprüngliche Länge anzunehmen.

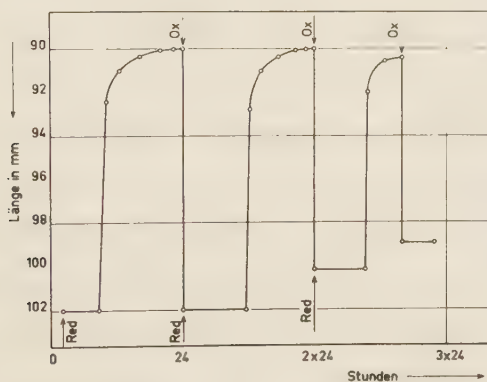


Abb. 6 Längenänderung eines aus 50% PVA und 50% Redoxpolymeren bestehenden, durch Streckvulkanisation wasserunlöslich gemachten Fadens bei katalytischer Oxydation und Reduktion mit O_2 und H_2 in 0,1 m Na-acetat-Essigsäure-Puffer. Zusammensetzung des Redoxpolymeren: 20 Mol% Allylalloxan, 80 Mol% Polyvinylalkohol. Trockengewicht der Lamelle 30 mg. Belastung ca. 300 mg. Volumen des Reaktionsmilieus 30 cm³. Katalysatorgehalt 25 mg. Gehalt an 2-Methylnaphthochinon ca. 50 mg.

Die Abbildung zeigt, dass auch hier die Kontraktionen und Dilatationen des Fadens beliebig oft wiederholt werden können. Weiter ist der Abbildung zu entnehmen, dass vermutlich wegen gewisser Nebenreaktionen die maximale Aenderung der Länge langsam abnimmt, woraus man auf eine Inaktivierung der Redoxkette schliessen kann. Man beachte auch, dass die Kontraktion ein Vorgang ist, der mit einer gewissen Latenzzeit verbunden ist, während die mit der Oxydation verbundene Dehnung sofort einsetzt und nach ca. 15 Minuten beendet ist. Diese Latenzzeit kann, wie die Versuche zeigen 0 - 10 Stunden betragen. Wenn jedoch die Kontraktion einmal begonnen hat, geht sie weiter, bis nach ca. 30 Minuten die maximale Längenänderung entstanden ist. Im Uebrigen ist das Ausmass der durch Oxydation und Reduktion bewirkten Kontraktionen und Dilatationen stark von der Dauer der Vulkanisation und von der Temperatur, bei welcher diese vorgenommen wurde, abhängig. Daneben bleibt auch die Zusammensetzung des Systems und des Reaktionsmilieus nicht ohne Einfluss. Es wurde festgestellt, dass bei höherer Pufferkonzentration auch grössere relative Längenänderungen erzielt werden können. Die bisher grösste relative Verlängerung betrug 18,9% der ursprünglichen Länge.

Obwohl ursprünglich beabsichtigt war, ein Muskelmodell herzustellen, das in analoger Weise wie der "pH-Muskel" arbeitet, zeigen die oben erwähnten Erscheinungen, dass ein völlig neuartiges System vorliegt. Die Gründe für das überraschende Verhalten sind mit grösster Wahrscheinlichkeit in der schlechten Löslichkeit der Dialursäure und ihrer Alkalisalze zu suchen, wodurch eine Koagulation des

Gels und eine Verkürzung der Netzbogen erfolgt. Man darf sich vielleicht vorstellen, dass im gut löslichen oxydierten Zustand die Länge der Netzbogen statistisch verteilt ist, so wie sie als "Normalverteilung" für das ungeladene Fadenmolekül berechnet wurde. Bei der Reduktion erfolgt nach dieser Vorstellung ein Uebergang aus dieser statistischen Verteilung in einen geordneten, kristallisierten Zustand, mit entsprechender Verkürzung der Netzbogen. Für diese Annahme spricht die Tatsache, dass Alloxan auch in 0,1 molarem Acetat-Puffer sehr gut löslich ist, während die Dialursäure oder ihre Alkalisalze in diesem Milieu schon bei einer Konzentration von 200 mg pro 100 ml Pufferlösung auskristallisieren, wie durch Versuche an diesen Substanzen nachgewiesen wurde. (siehe Exp.Teil S.48).

Wenn man bedenkt, dass die Konzentration der Dialursäure in der Folie auch in gequollenem Zustand noch etwa 0,1 Mol/Liter beträgt, d.h. ca. 1500 mg in 100 ml Lösungsmittel, also das 7,5 fache der Menge, die vorhin genannt wurde, so wird die Koagulation des Gels durchaus verständlich. Eine weitere Stütze dieser Annahme ist die Erscheinung der Latenzzeit. Es ist bekannt, dass sich Kristalle wegen kinetischer Hemmungen oft erst nach Wochen zu bilden beginnen und dass die Krstallisation, wenn sie einmal begonnen hat, ohne Unterbruch zu Ende geht. Für das Auflösen einer Substanz bestehen keine derartigen kinetischen Hemmungen. Deshalb versteht man, warum die Dehnung der Lamelle schon zu Beginn der Oxydation einsetzt. Wenn obige Vorstellungen zutreffen, so muss mit der Kontraktion des Gels eine Verarmung des inneren Ionenmilieus verbunden sein, weil die zur Kristallisation benötigten Ionen diesem Milieu entzogen

werden. Als Folge davon, wird das Gel diese Ionen dem Aussenmilieu entziehen. Bei der nachfolgenden Oxydation werden sie wieder frei und dem Aussenmilieu zurückgegeben.

Wir sind der Auffassung, dass das Verhalten des neuen Muskelmodells und die damit verbundene reversible Ionenverschiebung mehr als nur eine Analogie zu den entsprechenden Erscheinungen bei der Arbeit des wirklichen Muskels darstellt. In weiteren Versuchen ist deshalb beabsichtigt, diesen für die Muskelphysiologie bedeutungsvollen Erscheinungen nachzugehen. Mit dem neuen Muskelmodell ist somit ein hochpolymeres Redoxsystem bekannt gemacht worden, an welchem in völlig reversibler Weise durch Oxydation und Reduktion in pH-konstantem Milieu ebenfalls reversible Kontraktionen und Dehnungen erzwungen werden können. Das neue System ist deshalb als weitere Möglichkeit für die Umwandlung von chemischer in mechanische Energie den bisher bekannten Systemen an die Seite zu stellen. Im Gegensatz zum "pH-Muskel" wird hier die Gitterenergie des koagulierten Gels in mechanische Arbeit verwandelt.

5. Verwandlung von chemischer in mechanische Energie

Die folgenden Bemerkungen enthalten nichts, was über die Originalarbeiten von W.KUHN und seiner Mitarbeiter hinausgeht. Sie stellen also eine Wiederholung des dort schon Gesagten dar, unter Einbeziehung des neuen Muskelmodells. In beiden Fällen liegt nach Zurücklegung des Säure-Basen- oder des Redoxzyklus keine eigentliche

Arbeitsleistung vor, da sowohl die Kontraktion wie auch die Dehnung bei derselben Belastung des Fadens stattfindet. Das Gewicht befindet sich ja in beiden Fällen nach Durchlaufung des Zyklus wieder an derselben Stelle. Durch eine zweckmässige Abänderung der Versuchsanordnung kann jedoch eine Umwandlung von chemischer in mechanische Energie verwirklicht werden. Wir bezeichnen die Länge des Fadens im oxydierten Zustand mit l_2 und im reduzierten Zustand mit l_1 . In unserem Beispiel ist $l_1 < l_2$. (siehe Abb. 7).

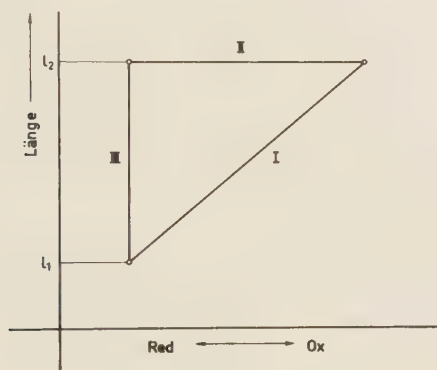


Abb. 7. Kreisprozess zur Verwandlung von chemischer in mechanische Energie mit Hilfe des hochpolymeren Redoxsystems. l_2 oxydierter Zustand, l_1 reduzierter Zustand. Erklärung im Text.

Wie schon einmal gesagt wurde, kann der Kurvenast I der Abb. 7 in reversibler Weise beliebig oft durchgegangen werden. Wenn wir jedoch den Faden im oxydierten Zustand mit der Länge l_2 festhalten und dann die Reduktion vornehmen (Kurvenast II), so kann bei festgehaltenem Faden in diesem Schritt keine Arbeit geleistet werden. Der Faden sollte jedoch im reduzierten Zustand die kleinere Länge l_1 besitzen und wird deshalb eine Rückstellkraft erzeugen, welche zur Arbeits-

leistung in Schritt III verwendet werden kann. Man wird um diese Arbeit zu erhalten das Gewicht solange schrittweise verkleinern bis der Faden im Ausgangszustand mit der Länge l_1 angelangt ist. Wenn das Gewicht stets nur um einen infinitesimalen Betrag verkleinert wird, so werden bei dieser Verkürzung lauter Gleichgewichtszustände durchlaufen, sodass auch der Uebergang längs Kurvenstück III völlig reversibel ist.

Der aus den Schritten I, II, III bestehende Gesamtvorgang stellt somit einen isothermen Kreisprozess dar, der in beliebiger Richtung durchlaufen werden kann und der, wenn er in der beschriebenen Weise durchgeführt wird, in allen Teilen reversibel ist. Das Wesentliche daran ist, dass im Schritt III durch Hebung eines Gewichtes mechanische Energie erzeugt wurde, während in den Schritten I und II dasselbe Äquivalent an chemischer Energie aufgewendet wurde.

Die Summe der freien Energien muss ja bei isotherm-reversiblen Kreisprozess gleich Null sein. Die bei der Oxydation und anschließenden Reduktion umgesetzten Beträge an chemischer Energie können demzufolge nicht gleich sein. Ihre Differenz muss der bei Schritt III gewonnenen mechanischen Energie entsprechen, die letztlich durch die Gitterenergie des kristallisierenden Gels bestritten wird.

Das beschriebene hochpolymere Redoxsystem stellt also ein System dar, das mit grundsätzlich 100%igem Nutzeffekt freie chemische Energie in mechanische Energie umwandelt, durch einen Vorgang, welcher der Muskelkontraktion ähnlich ist. In beiden Fällen ist es die Hebung eines Gewichtes durch einen makroskopischen Faden.

LITERATURVERZEICHNIS (theoretischer Teil)

- 1) E. WOHLISCH, Verh. Phys.-med.Ges. Würzburg N.F. 51,53 (1926)
- 2) K.H. MEYER, G.v. SUSICH und E. VALKO, Kolloid.Z. 59,208 (1932)
- 3) W.KUHN, Kolloid.Z. 68,2 (1934)
- 4) W.KUHN, Exp. 1,6 (1945)
- 5) W.KUHN und H.KUHN, Helv.Chim.A. 29,1095 (1946)
- 6) W.KUHN, O.KUENZLE und A.KATCHALSKY, Bull.Soc.Chim.Belg.57,421 (1948)
- 7) W.KUHN, Exp. 5,318 (1949)
- 8) W.KUHN, B.HARGITAY, A.KATCHALSKY und H.EISENBERG, Nat. 165,514(1950)
- 9) A.KATCHALSKY, O.KUENZLE und W.KUHN, J.pol.Sci. 5,283 (1950)
- 10) W.KUHN, Oesterr.Chemiker-Z. 51,Heft 8 (1950)
- 11) W.KUHN und B.HARGITAY, Exp. 7,1 (1951)
- 12) W.KUHN und B.HARGITAY, Angew.Chem. 63,283 (1951)
- 13) W.KUHN und B.HARGITAY, Z.Elektrochem.u.angew.phys.Chemie 55,490
(1951)
- 14) W.KUHN, Umschau in Wiss.u.Technik 52,167 (1952)
- 15) W.KUHN, Z.f.angew.Phys. 4,108 (1952)
- 16) F.VERZAR, Theorie der Muskelkontraktion (Basel) 1943
- 17) W.KUHN und H.KUHN, Helv.Chim.A. 26,1394 (1943)
- 18) W.KUHN, H.KUHN und P.BUCHNER, Ergebnisse exakt.Naturwiss.Band 25
- 19) W.KUHN, Z.physik.Chem. Abt. A 161,1(1932)
- 20) P.BOEDER, Z.Physik 75,258 (1932)
- 21) O.KUENZLE, Recueil Trav.chim.Pays-Bas 68,699 (1949)
- 22) A.KATCHALSKY, Exp. 5,319 (1949)
- 23) F.G.DONNAN und A.B.HARRIS, J.chem.Soc.London 99,1575 (1911)
- 24) H.R.PROCTER und J.A.WILSON, J.chem.Soc.London 109,307 (1916)
- 25) S.M.NEALE, J.Textile Inst.20, T 373 (1929)
- 26) W.KERN, Z.phys.Chem. 181, 249 (1938)
- 27) A.KATCHALSKY und P.SPITNIK, J.pol.Sci. 2,432 (1942)
- 28) A.SZENT-GYÖRGYI, Enzymologia 9,117 (1940)
- 29) A.SZENT-GYÖRGYI, Chemistry of muscular contraction (New York)1951

EXPERIMENTELLER TEIL

A. Mögliche Wege der Synthese

Um ein Makromolekül vom Typus des Polyvinylalkohol-Polyallyl-alloxans herzustellen, können grundsätzlich zwei Wege beschritten werden:

- I. Man kann Polyvinylalkohol als Ausgangssubstanz verwenden und durch partielle Substitution der OH-Gruppen solche funktionelle Gruppen einführen, die für eine Reaktion mit Alloxan oder einer Vorstufe davon geeignet sind.
- II. Die Synthese des Makromoleküls könnte durch Copolymerisation versucht werden, wobei die monomeren Einheiten soweit vorzubereiten wären, dass mit einem Minimum von Reaktionsstufen am Makromolekül selbst, die Synthese abgeschlossen werden kann. Dieser Weg war denn auch für die Synthese des Redoxpolymeren erfolgreich.

Obwohl für chemische Reaktionen im Bereich der makromolekularen Chemie dieselben Gesetze gelten, wie sie für Arbeiten mit niedermolekularen Verbindungen gültig sind, besitzen Makromoleküle häufig Eigenschaften, die, um eine Erfahrung vorwegzunehmen, völlig unerwartet sind. Es ist aber insbesondere die präparative Technik und vorallem die oft unlösbare Frage nach geeigneten Lösungsmitteln, welche die üblichen Wege der Synthese einengen und vor dem Ziel zur Umkehr zwingen. Die erfolgreichen Trennmethode wie Destillation, Kristallisation etc. sind im Falle der Hochpolymeren auf die beiden einzigen Möglichkeiten der Dialyse und Filtration beschränkt,

die vielfach nicht nur zeitraubend sondern auch wenig wirksam sind, weil sich wegen der grossen Adsorptionsfähigkeit der Makromoleküle gewisse Einschlüsse nicht entfernen lassen. Im Falle des Poly-alloxans kommt noch erschwerend hinzu die völlige Unstabilität des Alloxans im alkalischen pH-Bereich schon oberhalb pH 7, sodass alle Reaktionen nur in saurem oder neutralem Milieu durchgeführt werden konnten. Alle diese Tatsachen erklären die z.T. ungewohnten Wege, welche bei dieser Synthese beschritten wurden.

I. Weg: Partielle Iodierung von Polyvinylalkohol

Um den Polyvinylalkohol als Ausgangsubstanz für eine Verknüpfung mit Alloxan verwenden zu können, versuchten wir eine partielle Iodierung dieses Makromoleküls. Wir versuchten die übliche Methode, welche dazu Iodwasserstoffsäure verwendet, die bei verschiedenen Temperaturen (von 0° - 140° C) durch Sättigung des in Wasser gequollenen Polyvinylalkohols mit gasförmigem Iodwasserstoff hergestellt wurde, oder auch ungesättigte Lösungen dieser Säure. Angesetzt wurden bei jedem Versuch $1/20$ Mol d.h. 2,2 g Polyvinylalkohol mit der 2-10 fachen Menge Quellwasser. Wurde die Reaktion in der Kälte durchgeführt, so entstand in jedem Falle beim Einleiten des Iodwasserstoff eine homogene viskose Lösung, obwohl die angegebene Wassermenge nur für eine geringe Quellung des Polyvinylalkohols ausreichte. Bei hoher Iodwasserstoffkonzentration erzeugte die Zugabe von Wasser nach der Reaktion eine Umwandlung in eine hart-harzige Masse; im Falle kleiner HJ-konzentrationen dagegen dialysierbare Lösungen.

Wurde die Reaktion in der Wärme durchgeführt, so beobachteten wir bei 140° C eine plötzliche Umwandlung in eine feste harte Masse, wenn die Konzentration hoch war, oder die Bildung einer zähen gummi-elastischen Masse, bei kleiner Konzentration. Diese Gallerten gingen auch in heissem Wasser nicht in Lösung. Weder bei den vollständig ausdialysierten Lösungen der in der Kälte hergestellten Produkte, noch bei den zuletzt erwähnten Gallerten war die Iodbestimmung positiv. Für die Dialyse waren durchschnittlich 14 Tage notwendig. Die Versuche zeigen, dass eine erfolgreiche Iodierung auf diesem Wege nicht möglich ist, und dass vermutlich aetherartige Vernetzungen der Polyvinylalkoholfäden stattfinden.

II. Weg: Synthese des Makromoleküls durch Copolymerisation

Mit einiger Zuversicht durfte angenommen werden, dass es gelingen sollte N-Allylalloxan oder eine Vorstufe davon mit Vinylacetat zu copolymerisieren. Diese Annahme stützt sich auf Arbeiten von K.NOZAKI (l.c. 1) von P.ARGON (l.c. 2) und von E.C.CHAPMAN (l.c.3). Obwohl das Allylradikal eine geringe Reaktionsfähigkeit zeigt, sodass bei Radikalpolymerisation von Allylverbindungen höchstens Polymerisationsgrade von 2-3 gefunden werden (l.c. 4), sind dagegen Allylverbindungen durchaus für Copolymerisationen mit Vinylverbindungen verwendbar. Der Polymerisationsgrad wird allerdings auch bei solcher Verwendung erniedrigt und ist umso grösser, je kleiner der Anteil an Allylmonomeren (l.c. 5). Im Falle der Copolymerisation von Allylchlorid mit Vinylacetat ist der "conversion value" für das Allylchlorid $r = 0,67$ und für Vinylchlorid $r = 0,7$. Ueber

Unterschiede zwischen Allylchlorid und Allylacetat siehe z.B.
(l.c. 6).

Mit Hilfe der Copolymerisationsgleichung

$$\frac{m_2}{m_1} = \frac{M_2}{M_1} \cdot \frac{M_1 + r_2 M_2}{M_2 + r_1 M_1} \quad (1)$$

- in welcher m_2/m_1 das Molverhältnis der Monomeren M_2 und M_1 im Copolymeren, und M_2/M_1 das Molverhältnis der Monomeren in der Monomermischung bedeuten - erhält man für unser Beispiel mit $M_1 = M_2$

$$\frac{m_2}{m_1} = \frac{1,7}{1,67} = 1,018 \approx 1 \quad (2)$$

Da auch bei anderen Kombinationen die Zahlen r_1 und r_2 etwa gleich sind, konnte man annehmen, dass auch für die Copolymerisation von Allylharnstoff mit Vinylacetat dasselbe gilt. Das Copolymerisat wird also praktisch die gleiche Zusammensetzung haben, wie die Monomermischung. Aus Gründen, die im theoretischen Teil dargelegt wurden, wählten wir eine Zusammensetzung von 20 Mol% Allylverbindung auf 80 Mol% Vinylacetat. Für m_2/m_1 berechnet man unter Verwendung der Werte $r_1 = 0,67$ für die Allylverbindung und $r_2 = 0,7$ für das Vinylacetat mit Hilfe von Gleichung (1)

$$\frac{m_2}{m_1} = \frac{4}{1} \cdot \frac{1 + 4 \cdot 0,7}{1 + 0,67} = 3,26 \quad (3)$$

Oder wenn der Gehalt in Mol% angegeben wird, 23,5 Mol% Allylverbindung. Dieser Wert liess sich durch die Analyse des Copolymeren in roher Näherung bestätigen (siehe Seite 44).

Als Lösungsmittel wurde mit Vorteil Tetrahydrofuran verwendet; mit Benzoylperoxyd als Katalysator. Aceton war ungeeignet, weil in diesem Lösungsmittel dunkelrot gefärbte Produkte entstanden. Nachdem alle Versuche zur Darstellung von N-Allylalloxan durch Kondensation von Allylharnstoff mit Mesoxalsäure-diaethylester auch nach der modifizierten Methode von S.LUND (l.c. 7), die als Kondensationsmittel Mg-methylat verwendet, fehlschlagen, versuchten wir die Copolymerisation mit N-Allylbarbitursäure. Da jedoch dieses Barbitursäurederivat in der Literatur nicht beschrieben ist, war eine Identifizierung notwendig.

Wir haben zu diesem Zweck N-Allylbarbitursäure zu N-Propylbarbitursäure hydriert, und diese so hergestellte Säure, mit N-Propylbarbitursäure verglichen, welche durch Kondensation von Propylharnstoff mit Malonsäure-diaethylester gewonnen wurde. (siehe S.42).

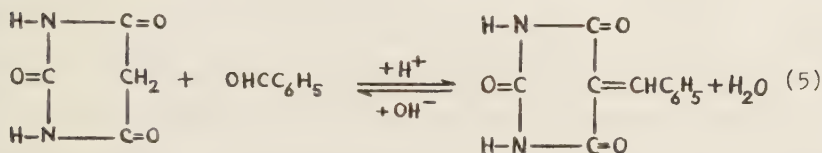
Auf Grund des Mischschmelzpunktes und der Kristallform konnte die Identität dieser beiden Produkte nachgewiesen werden. Die Struktur der N-Allylbarbitursäure erscheint damit gesichert.

Für die weitere Verarbeitung des Copolymeren, das in diesem Zustand etwa als Polyvinylacetat-Polyallylbarbitursäure bezeichnet werden kann, waren nun zwei Möglichkeiten gegeben:

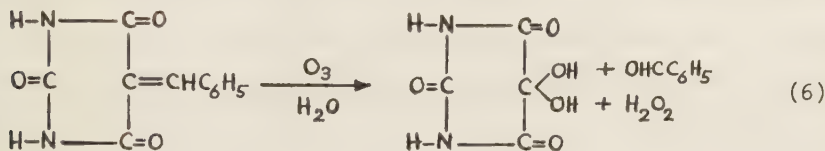
a) Umesterung der Acetatgruppen zu Polyvinylalkohol in absolutem Methanol mit Na-methylat als Katalysator. (siehe S.53)



Kondensation des Copolymeren mit Benzaldehyd zu Benzalbarbitursäure, an der Methylengruppe des Barbitursäurerestes,



und anschliessende Ozonspaltung der Doppelbindung. (siehe S.54)



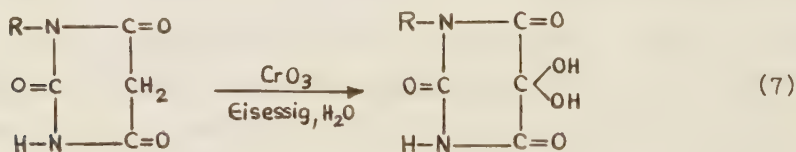
Die Aldolkondensation der Barbitursäure mit Benzaldehyd gelingt nur im sauren pH-Bereich, weil die Benzalbarbitursäure oberhalb pH 7 wieder in ihre Ausgangsprodukte zerfällt. Die Kondensation wird zudem noch durch die Acetalbildung der Polyvinylalkoholgruppen mit Benzaldehyd konkurrenziert, welche ebenfalls in saurem Milieu etwa unterhalb pH 3 einsetzt. Durch entsprechende Wahl des pH konnte jedoch diese Schwierigkeit umgangen werden. Ein Vergleich der UV-Absorption an der hochpolymeren Benzalverbindung mit derjenigen der Benzalbarbitursäure ergab für diese Kondensation eine Ausbeute von 80% (siehe S.54).

Die letzte Reaktionsstufe, die Ozonspaltung der Benzalbarbitursäure zu Alloxan und Benzaldehyd gelingt im Falle der monomeren Säure in passendem Lösungsmittel mit nahezu 100% Ausbeute, wie durch umfangreiche Versuche mit dieser Säure und einer grossen Zahl verschiedener Lösungsmittel und Lösungsmittelgemische festgestellt werden konnte. (siehe S.54).

Mit Ausnahme von Methanol und Essigester oder eines Gemisches von beiden, sind für die Durchführung der Ozonolyse alle andern bekannten Lösungsmittel oder ihre Gemische ungeeignet, weil entweder überhaupt kein Alloxan entsteht oder die Ausbeute viel zu klein wird. In Methanol mit 10% H₂O, oder auch in Aceton z.B., entstehen sehr schön kristalline Produkte von unbekannter Zusammensetzung. Eine Strukturauflklärung dieser Produkte würde wohl interessante Einblicke in den chemischen Verlauf der Ozonspaltung an der Benzalbarbitursäure gestatten. Auf eine Durchführung solcher Versuche wurde jedoch verzichtet, weil sie über den Rahmen dieser Arbeit hinausgeht.

Für die Ozonspaltung am Hochpolymeren konnten wir leider kein geeignetes Lösungsmittel finden, sodass wir die Absicht auf diesem Wege die Synthese des Redoxpolymeren zu vollenden kurz vor dem Ziel aufgeben mussten. Wir haben deshalb folgenden 2. Weg versucht:

b) Oxydation der Methylengruppe der Barbitursäure mit Chromtrioxyd in Eisessig zu Alloxan (siehe S.44).



Umesterung der Acetatgruppen in völlig absolutem Milieu mit Mg-methylat + Na-methylat (siehe S.46).



Das unverseifte Oxydationsprodukt zeigt alle typischen Reaktionen des Alloxans, wie z.B. die Murexidreaktion etc. Die Verwendung von

Mg-methylat hat den Vorteil, dass eventuelle Spuren von Wasser, die im hochpolymeren Oxydationsprodukt adsorbiert waren, als $\text{Mg}(\text{OH})_2$ gebunden würden.

Das in absolutem Methanol gelöste Hochpolymere fällt bei Zugabe von Mg-methylat in feinen Flocken aus und kann in dieser Form (vermutlich Mg-salz des Alloxans) nur durch einen grossen Ueberschuss von Mg-methylat in der Wärme umgesetzt werden. Eine kleine zusätzliche Menge Na-methylat (etwa 1/10 Äquivalent bezogen auf den Alloxangehalt) reicht jedoch aus, um bei mässiger Temperatur (50°) die Umesterung zu vollenden.

Das Produkt ist in dieser Form gut filtrierbar, kann mit einer äquivalenten Menge Eisessig zersetzt und durch Aether-Aethanol 1:1 in beinahe weisser Form ausgeflockt werden. Durch Ausziehen mit destilliertem Wasser, gewinnt man eine Lösung des Redoxpolymeren, welche direkt für die Herstellung der Folien verwendet werden kann. Auch dieses Produkt zeigt alle typischen Reaktionen des Alloxans und enthält auf Grund der Hydrierkurven etwa 8-10 Mol% Alloxan. Dieser Gehalt sinkt im Verlauf von 14 Tagen auf ca. 4 Mol% ab, weil sich das Alloxan in der Lösung zersetzt.

B. Beschreibung der Versuche

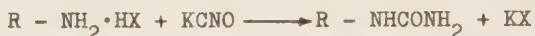
1. Die Ausgangsprodukte

Vinylacetat

Das Vinylacetat stammte von der FLUKA A.G. (Qualität purum) und wurde vor jedem Versuch vom Stabilisator abdestilliert und wurde

N-Allylharnstoff

Zur Darstellung von substituierten Harnstoffen eignet sich die Methode von PAPESCH und SCHROEDER (l.c. 8) aus Alkylamin und K-cyanat.



Diese Vorschrift wurde wegen der grossen Flüchtigkeit des Allylamins (Kp. 56 - 56,5°C) etwas abgeändert. Allylamin und K-cyanat stammten von der FLUKA A.G. (Qualität purum).

17,55 g Schwefelsäure (98%) werden mit 31,7 g Wasser zu einer 35% Säure verdünnt. In einem Dreihals-Kolben mit Rührer, Kühler und Tropftrichter, werden 20 g Allylamin sehr langsam eingetropft. Der Kolben muss mit Eiswasser sehr stark gekühlt werden, da die Reaktion stark exotherm ist. Die Apparatur muss auch völlig dicht sein, da Allylamin Mund- und Rachenschleimhäute stark reizt. Die so hergestellte Lösung von Allylammoniumsulfat bringt man nun in einen Weithalskolben von ca. 250 ml und versetzt sie in kleinen Portionen mit K-cyanat bei einer Temperatur von 85°C. Man hält die Temperatur auch nach der Zugabe des K-cyanates, die unter starkem Aufschäumen stattfindet, noch eine Stunde auf diesem Wert. In dem Masse, wie man K-cyanat zugibt, bildet sich ein feinkristalliner Niederschlag von K-sulfat. Die Farbe des Gemisches ist hellgelb. Der Niederschlag wird abgenutscht, mehrmals mit Alkohol ausgewaschen, und die vereinigten Lösungen im Langhalskolben am Vacuum eingedampft. Gewicht des Rohproduktes 32,2 g. Zur Umkristallisation wurde beim ersten Mal ein Gemisch aus 2 Teilen Essigester und 1 Teil Alkohol verwendet, und beim zweiten Mal ein Gemisch aus 5 Teilen Essigester und 2 Teilen Benzol.

Man erhält lange weisse Nadeln vom Smp. 86° - 87,5° C (korr.) Ausbeute an reinstem Produkt 24 g, d.h. 75% der Theorie. Der Harnstoff ist in Wasser und Alkohol sehr gut löslich und unlöslich in Chloroform, Aether, Petrolaether und Toluol.

2. Synthese und Strukturnachweis der N-Allylbarbitursäure

Synthese

Die schon erwähnte modifizierte Methode von LUND (l.c. 7) haben wir insbesondere für die Darstellung des N-Allylalloxans bevorzugt. LUND verwendet zur Kondensation von Malonestern mit Harnstoffen als Kondensationsmittel das viel mildere Mg-methylat und steigert dabei auch bei sehr empfindlichen Barbitursäuren die Ausbeute um 20%. Die Methode war deshalb für die Darstellung von N-Allylalloxan sehr zweckmässig, da diese Substanz sehr alkaliempfindlich ist. Trotzdem gelang es uns auch mit seiner Vorschrift nicht N-Allylalloxan herzustellen. Wir haben jedoch diese Methode auch für die Synthese der N-Allylbarbitursäure beibehalten.

Ansatz nach LUND (l.c. 7): 0,1 Mol Ester, 0,166 Mol Harnstoff, 3 g Mg und 75 g Methanol.

3 g Magnesium werden im Schliffkolben mit Iod aktiviert und mit einer ersten Portion Methanol versetzt. Nach Ablauf der stürmischen H_2 -Entwicklung gibt man den Rest des Methanols hinzu, 16,6 g Allylharnstoff, 16 g Malonester und verschliesst mit dem Rückflusskühler + $CaCl_2$ -Rohr. Man hält die Temperatur 24 Stunden bei $70^{\circ}-80^{\circ}C$. Im Verlaufe dieser Zeit beobachtet man langsame Niederschlagsbildung. Man versetzt nun mit einer berechneten Menge 10% HCl und beobachtet die Umfällung und Abscheidung rein weisser Kristalle von N-Allylbarbitursäure. Der NS. wird abgenußt, mit Alkohol und Aether gewaschen und aus einem Gemisch von Alkohol und Essigester oder Aceton umkristallisiert. Wasser ist ungeeignet, weil die Säure darin schlecht löslich ist und sich beim Erwärmen gelb färbt.

Die schwach rosa gefärbten Kristalle aus Alkohol-Essigester haben einen Smp. von $158,5^{\circ} - 160^{\circ}C$ (korr.); diejenigen aus

42

Aceton einen solchen von $159,5^{\circ}$ - 161° C. (korr.).
Die Ausbeute an reinster Substanz betrug 12,25 g, d.h.
72% der Theorie.

Strukturnachweis

Auf Grund der Elementaranalyse konnte angenommen werden, dass die Säure die erwartete Bruttoformel $C_7H_8O_3N_2$ besitzt.

$C_7H_8O_3N_2$	Ber.	C	50,00 %	H	4,8 %	N	16,66%
	Gef.	C	50,58 %	H	5,01%	N	16,34%

Zur Identifizierung der Struktur haben wir N-Allylbarbitursäure zu N-Propylbarbitursäure hydriert und diese Säure mit N-Propylbarbitursäure verglichen, welche durch Kondensation von N-Propylharnstoff mit Malonester hergestellt wurde.

108 mg N-Allylbarbitursäure, gelöst in 100 ml Feinsprit wurden mit 50 mg Pd-Kohle an einer Hydrierapparatur so lange geschüttelt, bis die H_2 -Aufnahme beendet war. Die aufgenommene H_2 -menge war etwas grösser als die theoretisch berechnete. Dann wurde vom Katalysator abfiltriert, der Alkohol durch Destillation entfernt und der Rückstand über P_2O_5 getrocknet. Das getrocknete Hydrierungsprodukt wurde darauf in Essigester aufgenommen und dann 3 mal mit Petroläther ausgefällt. Ausbeute 91 mg. Das so behandelte Produkt schmolz auf dem Koflerblock bei $104,5^{\circ}$ - $106,5^{\circ}$ (korr.). In gleicher Weise behandelte Barbitursäure konnte unverändert zurückgewonnen werden. Zur Darstellung der N-Propylbarbitursäure haben wir nach der vorhin gegebenen Vorschrift Propylharnstoff hergestellt und diesen nach der Methode von LUND (l.c. 7) mit Malonester kondensiert. Das Rohprodukt wurde in gleicher Weise wie das Hydrierprodukt in Essigester aufgenommen und 3 mal durch Zugabe von Petroläther ausgefällt. Smp. auf dem Koflerblock $103,5^{\circ}$ -

106,5° (korr.). Mischschmelzpunkt der beiden Produkte, die schon äusserlich an Hand der Kristallform (perlmutterartig glänzende Blättchen) identisch sein müssen, auf dem Koflerblock 103,5° - 105,5° C.

Damit ist die Identität der beiden Säuren bewiesen.

3. Die Copolymerisation

Man kann annehmen, wie schon weiter vorne begründet wurde, dass Vinylacetat etwa gleich schnell in das Copolymer eingebaut wird, wie die N-Allylbarbitursäure. Die Radikalpolymerisation gelingt dann in folgender Weise:

Um ein Copolymeres herzustellen, welches 20 Mol% N-Allylbarbitursäure und 80 Mol% Vinylacetat enthält mischt man z.B. 30 ml frisch destilliertes Vinylacetat, 16,8 g N-Allylbarbitursäure mit 200 ml Tetrahydrofuran in einer dickwandigen Ampulle von geeigneter Grösse. Dann fügt man 600 mg Benzoylperoxyd hinzu und verschliesst die mit Trockeneis tiefgekühlte Ampulle auf dem Gebläse.

Das Gefäss wird langsam wieder aufgewärmt und im Thermostaten bei 70° C der Polymerisation überlassen. Der Inhalt der Ampulle muss die ersten Stunden häufig geschüttelt werden, um die N-Allylbarbitursäure in Lösung zu bringen, damit ein möglichst gleichmässiger Einbau in das Copolymere möglich wird. Im Verlaufe von 2-3 Tagen beobachtet man einen merklichen Anstieg der Viscosität und einen Farbwechsel der anfänglich farblosen Lösung gegen rosarot. Wenn man abkühlt, so kommt eine starke grüne Fluoreszenz zum Vorschein, die beim Erwärmen wieder verschwindet. Das Tetrahydrofuran soll nur in reinsten Form verwendet werden, und über Na destilliert sein. Noch besser als Tetrahydrofuran eignet sich Eisessig, weil die Polymerisation in diesem Lösungsmittel statt 6-8 Tage nur ca. 3 Tage benötigt. Die Verwendung von Eisessig hat auch den Vorteil, dass diese Lösung direkt

zur Oxydation mit Chromtrioxyd verwendet werden kann. Die Copolymerisation versuchten wir auch in Aceton, erhielten jedoch tief dunkelrot gefärbte Produkte, die schwer zu reinigen sind.

Um das Copolymere in rein weisser Form zu isolieren, müssen folgende Bedingungen genau eingehalten werden (l.c. 9).

Man verdünnt die Lösung des Copolymeren in Tetrahydrofuran so stark mit diesem Lösungsmittel, dass in 100 ml der verdünnten Lösung noch etwa 3-4 g enthalten sind, und lässt diese Lösung unter sehr starkem Rühren in Siedegrenzenbenzin (Kp. 90°-110°C) eintropfen. Auf 100 ml der verdünnten Lösung benötigt man etwa 2 l Benzin. Das Copolymere kann auf diese Weise in feinsten Form ausgeflockt werden, ist leicht filtrierbar und nach dem Trocknen im Vacuumexsiccator schnee-weiss. Es ist ein Vorteil das Produkt in groben Stücken zu belassen, da es sich beim Zerkleinern so sehr elektrostatisch auflädt, dass eine weitere Handhabung des Pulvers unmöglich wird. Die Analyse an zwei Proben ergab einen Stickstoffgehalt von 5,59 und 5,48 Prozent, was einem Gehalt von N-Allylbarbitursäure zwischen 20,5 und 20 Mol% entspricht.

4. Oxydation des Copolymeren mit Chromtrioxyd in Eisessig zu Alloxan

Das in Eisessig polymerisierte Produkt kann in dieser Form ohne Aufarbeitung direkt zur Oxydation mit Chromtrioxyd verwendet werden. Will man dazu das trockene Copolymere verwenden, so wird es in Eisessig gelöst und gemäss folgender Vorschrift weiterbehandelt. O.S. 32 enthält Seite 6 Angaben, wie Barbitursäure mit Chromtrioxyd in Eisessig zu Alloxan oxydiert werden kann. Diese Methode wurde in zweckmässiger Weise abgeändert.

Man löst z.B. 25 g trockenes Copolymerisat durch Schütteln auf der Schüttelmaschine in 100 ml Eisessig und bringt diese Lösung in einen Sulfier- oder Dreihalskolben, der mit Tropftrichter, Rührer, Rückflusskühler und Thermometer versehen ist. Darauf wird eine Lösung von 7,7 g Chromtrioxyd in 40 ml Eisessig unter Rühren langsam eingetropft. Die Temperatur des Gemisches, welche am Anfang 25° - 30° C betragen mag, steigt im Verlaufe dieser Operation auf ca. 50° C. Sie wird durch Kühlung mit dem Wasserbad auf diesen Wert fixiert. (Es ist sehr wichtig, dass die Temperatur nicht über 50° C ansteigt, da sonst beträchtliche Verluste in der Ausbeute entstehen).

Nachdem alles Chromtrioxyd zugetropft wurde, wird die Temperatur weitere 30 Min. auf 50° C festgehalten.

Das Reaktionsgemisch, welches nach dieser Zeit eine tiefgrüne Farbe angenommen hat, wird nun mit hoher Tourenzahl in ca. 4 Liter gesättigte Kochsalzlösung eingerührt. Das Oxydationsprodukt fällt dabei in feinen Flocken aus, die z.T. am Boden des Gefäßes, z.T. an der Oberfläche der Lösung nach ca. 24 Stunden zu einer körnigen Masse erstarren. Das Gemisch lässt sich nach dieser Zeit leicht filtrieren. Der Rückstand auf der Nutsche wird mit dest. Wasser in der Reibschale zerrieben, bis ein feinkörniges Pulver entstanden ist und dann wieder filtriert. Man wiederholt diese Reinigung bis das Filtrat farblos abfließt. Das Produkt, das in diesem Zustand noch hellgrün gefärbt ist, wird nochmals in Eisessig aufgenommen, wie oben beschrieben gefällt und nochmals demselben Reinigungsprozess unterworfen und dann über Pentoxyd getrocknet. Das vollkommen trockene Produkt ist ein festes, zähes Harz und ist hellgelb gefärbt. Die Gelbfärbung rührt her vom dehydralisierten Triketonsystem des Alloxans und verschwindet wieder beim Befeuchten mit Wasser. Der obige Ansatz entspricht einem Molverhältnis von 1,53 Mol Chromtrioxyd auf 1 Mol Barbitursäure. Die Ausbeute des Oxydationsvorganges wurde durch Rücktitration der Chrom-Ionen nach der Methode von B.REINITZER und P.CONRATH

(l.c. 11) bestimmt. Sie betrug 74% bezogen auf die eingesetzte Barbitursäure. Diejenige bezogen auf das trockene Oxydationsprodukt nach der Aufarbeitung dagegen nur noch 16 g, d.h. 64% der eingesetzten Substanzmenge.

5. Umesterung der Acetatgruppen mit Mg-methylat und Na-methylat zu Polyvinylalkohol

Die Umesterung oder Verseifung der Acetatgruppen am oxydierten Copolymerisat, also in der Alloxanstufe, kann mit Na-methylat allein nicht erfolgreich durchgeführt werden. Geringste Spuren von Wasser, die im Copolymerisat auch nach langem Trocknen über Pentoxyd eingeschlossen bleiben, reichen offenbar aus die Amidbindungen des Alloxans zu spalten. Bei dieser Spaltung entstehen die Salze der stabileren Alloxansäure. Alloxan wird schon in seiner Lösung durch das Wasser langsam in Alloxansäure verwandelt. Noch unstabiler sind seine Salze, die in feuchtem Zustand nicht existieren. In der Literatur ist einzig ein Silbersalz beschrieben, das vermutlich nur wegen seiner geringen Löslichkeit gefasst werden konnte. Die Umesterung des Copolymeren gelingt jedoch, wenn man seiner Lösung in absolutem Methanol, bezogen auf das Alloxan, einen Ueberschuss von Mg-methylat zusetzt. Das Copolymere wird dabei als Mg-salz des Alloxans gefällt und eventuelle Spuren von Wasser als $Mg(OH)_2$ gebunden. Eine kleine Menge Na-methylat (etwa 1/10 Äquivalent bezogen auf das Alloxan) reicht dann aus um in etwa 24 Stunden die Umesterung der Acetatgruppen auch in dieser heterogenen Form zu vollenden.

Man erwärmt einmal kurze Zeit bis zum Siedepunkt des Methanols und lässt dann 24 - 48 Stunden stehen. Das Produkt ist nach dieser Operation sehr gut filtrierbar und wird solange mit absolutem Methanol gewaschen, bis auf feuchtem Lackmuspapier die Blaufärbung ausbleibt. Ohne zu trocknen zersetzt man das Salz durch eine äquivalente Menge Eisessig, fügt in Portionen Wasser hinzu, bis man eine homogene Lösung erhält. Diese Operation wird mit Vorteil auf der Schüttelmaschine ausgeführt.

5,44 g oxydiertes Copolymerisat mit einem Gehalt von 1,6 g (0,01 Mol) Alloxan in 100 ml Methanol benötigen 0,75 g (0,03 Grammatome) Magnesium, das mit 50 ml Methanol in Mg-methylat verwandelt wurde. Zur Zersetzung des Mg-salzes verwendet man 3,6 g (0,06 Mole) Eisessig. 100 ml Wasser werden ca. benötigt um eine homogene Lösung zu erhalten, die für folgende Operationen geeignet ist.

Die Lösung des Redoxpolymeren lässt man bei sehr grosser Tourenzahl in ein Gemisch aus 1 Teil Aethanol und 1 Teil Aether eintropfen. Auf obigen Ansatz benötigt man ca. 4 l Lösungsmittelgemisch. Die Fällung wird deshalb mehrmals in kleinen Portionen durchgeführt. Die so erzeugte Fällung aus rein weissen Flocken lässt man absitzen und dekantiert vom Lösungsmittelgemisch. Darauf versetzt man mit 9 Teilen Aether und 1 Teil Alkohol, dekantiert nochmals und wiederholt diese Operation noch mindestens 5 mal mit reinem Aether. Man wird feststellen, dass auch die so getrocknete, weitgehend von Wasser und Essigsäure befreite Fällung nicht filtrierbar ist, da die Flocken auf der Nutsche Feuchtigkeit anziehen und zusammenfließen.

Das Produkt lässt sich jedoch in fester Form gewinnen, wenn man die letzten Lösungsmittelreste ohne die Nutsche zu verwenden im Vacuum entfernt. Auch dieses Produkt zerfließt an der Luft und

und zeigt beim Befeuchten mit conc. NH_3 und bei gelindem Erwärmen intensive Murexidreaktion.

Es ist zweckmässig auf die Isolierung in fester Form zu verzichten und statt dessen die Fällung in Aether mit destilliertem Wasser auszuschütteln und diese Lösung in Wasser direkt für die Herstellung der Folien zu verwenden. Die Lösung ist schwach gelb gefärbt und soll aus den oben erwähnten Gründen immer frisch zubereitet werden.

6. Das Redoxsystem Alloxan - Dialursäure

Von entscheidender Wichtigkeit für die reversible Arbeitsleistung des Muskelmodells ist natürlich die völlige Reversibilität des Redoxsystems. Sie wurde nachgeprüft durch quantitative katalytische Hydrierung und Oxydation in Acetatpuffer (pH 5) mit H_2 und O_2

200 mg Alloxan wurden in 100 ml 0,1 molarem Acetatpuffer gelöst, mit 50 mg Pt-katalysator (FLUKA A.G.) versetzt und an einer Hydrierapparatur die H_2 -Aufnahme gemessen. Nach Beendigung der Hydrierung wurde der Wasserstoff durch Sauerstoff ersetzt und der Verbrauch in derselben Weise gemessen. Die Reduktion und Oxydation haben wir an derselben Substanzmenge 3 mal ausgeführt.

Graphisch ermittelte Endwerte:

H_2 -Aufnahme	1;	32,5 ml
"	2;	29,0 ml
"	3;	27,8 ml
O_2 -Aufnahme	1;	15,4 ml
"	2;	14,0 ml
"	3;	14,0 ml

Theoretische Werte:

H ₂ -Aufnahme	31,4 ml
O ₂ -Aufnahme	15,7 ml

Die Zahlen beweisen die völlige Reversibilität des Redoxsystems unter diesen Bedingungen. Die Hydrierkurven haben weiter gezeigt, dass die Alloxantinstufe des Systems, die den Chinhydronen der Chinonsysteme entspricht, ohne Haltepunkt durchlaufen wird. Wir machten bei dieser Gelegenheit auch die Beobachtung, dass am Endpunkt der H₂-Aufnahme die Dialursäure als Na-salz quantitativ auszukristallisieren beginnt. Damit ist festgestellt, dass nicht nur das K-salz, sondern auch das Na-salz, worüber wir in der Literatur keine Angaben gefunden haben, in Wasser sehr schwer löslich ist. Versetzt man demnach eine frisch hergestellte Lösung von 200 mg Dialursäure in 100 ml Wasser mit einer kleinen Menge NaCl oder KCl, so können ihre Salze quantitativ gefällt werden.

Nicht nur die Alkalisalze, sondern auch die Dialursäure selbst ist in Wasser schwer löslich. Diese Tatsachenerklären hinreichend das "umgekehrte" Verhalten unseres Muskelmodells und haben eigentlich seine Entdeckung ermöglicht. Die Dissoziationskonstanten des Alloxans und der Dialursäure wurden von G. SARTORI und A. LIBERTI (l.c. 12) potentiometrisch bestimmt. Sie fanden an der Potentialkurve in Abhängigkeit vom pH drei Wendepunkte entsprechend den 2 Konstanten $K_{s1} = 6,31 \cdot 10^{-8}$ und $K_{s2} = 1 \cdot 10^{-10}$ für das Alloxan und der Konstanten $K_s = 1,48 \cdot 10^{-3}$ für die Dialursäure.

Für den qualitativen Nachweis von Alloxan eignet sich neben der Murexidreaktion und einer Farbreaktion mit Ferro-ionen die

Möglichkeit der Reduktion zu Dialursäure. Wenige Milligramm freies oder im Faden gebundenes Alloxan können deshalb nachgewiesen werden, indem man die Substanz in Wasser, oder im Falle des unverseiften Hochpolymeren in Methanol gelöst, mit Schwefelwasserstoff zu Dialursäure reduziert und die Bildung dieser starken Säure mit Kongopapier nachweist.

7. Das Redoxsystem 2-Methylnaphthochinon, 2-Methylnaphthohydrochinon (Vit. - K -komponente)

Das reversible Verhalten dieses Redoxsystems wurde in gleicher Weise, wie im vorigen Abschnitt angegeben, durch quantitative katalytische Reduktion und Oxydation mit H_2 und O_2 nachgewiesen. Man verwendet dazu alkoholische Lösungen, die wenig Wasser enthalten, da vorallem das Chinon in H_2O sehr schlecht löslich ist. Hydriert man ein Gemisch beider Redoxsysteme, welches z.B. 1/1000 Mol Alloxan und 1/1000 Mol Chinon enthält, so beobachtet man die theoretisch erwartete Verdoppelung der aufgenommenen H_2 -menge. Dasselbe ist der Fall bei der anschliessenden katalytischen Oxydation mit O_2 . Nicht nur das einzelne System, sondern auch ihre Kombination in der Redoxkette arbeitet demnach völlig reversibel. Im Gegensatz zum Alloxan Dialursäure-System, bei welchem die Zwischenstufe des Alloxantins weder bei der Oxydation noch bei der Reduktion beobachtet wurde, erhält man die Chinhydronstufe immer bei der Oxydation, nie bei der Reduktion.

Das Naphthochinon stammte von der Firma F.HOFFMANN-LA ROCHE, die das Produkt als Vitamin K in den Handel bringt.

8. Herstellung der Folien und Streckvulkanisation

Um Folien zu erhalten, die etwa 0,1 mm dick sind und das beschriebene Verhalten zeigen, mischt man z.B. 10 ml 5% Lösung des Redoxpolymeren in H_2O mit 10 ml 5% Lösung von Polyvinylalkohol in Wasser. Diese Lösung giesst man auf eine nivellierte Glasplatte, auf welcher eine Fläche von 100 cm^2 abgegrenzt wurde. Sehr geeignet sind für diesen Zweck etwa 5 mm dicke Gummistreifen, die mit Gummilösung auf die Glasplatte geklebt werden. In etwa 24 Stunden ist die Lösung eingetrocknet und hinterlässt auf der Glasplatte eine homogene klare Folie, die sich leicht von der Glasplatte ablösen und in dünne Streifen schneiden lässt. Solche Streifen von etwa 3 mm Breite werden an beiden Enden in geeignete Metallklemmen eingespannt, mit einem Gewicht belastet um die notwendige Zugspannung zu erhalten und dann ca. 20 Sekunden in einen Heizkasten gebracht, der ungefähr eine Temperatur von $90^\circ - 110^\circ\text{ C}$ haben soll. Man erhält etwa eine Verlängerung auf das 2-3 fache, die beim Einbringen in Wasser wieder auf etwa die Hälfte zurückgeht. Die gestreckten Lamellen sind in Wasser wohl quellbar aber nicht mehr löslich. Sie können direkt für die Redoxversuche verwendet werden.

9. Redoxversuche an der Lamelle durch katalytische Reduktion und Oxydation

Die nach obiger Vorschrift hergestellten Lamellen werden nun an geeigneter Vorrichtung aufgehängt, in ein weites Reagensglas von ca. 30 cm^3 Inhalt gebracht, welches 50 mg Pt-katalysator enthält, ferner die Pufferlösung und als Ueberträger das Chinonsystem.

Um eine feine Suspension des in Wasser unlöslichen Chinons zu erhalten, löst man etwa 50-100 mg Chinon in 2 ml Alkohol und giesst diese Lösung zum Puffer. Das Chinon fällt dann in feinen Flocken aus, die nicht absitzen. Wir haben zur Vorsicht alle mit der Lösung in Berührung kommenden Metallteile der Aufhängevorrichtung aus Pt-draht hergestellt, doch könnte dazu eventuell auch rostfreier Stahl verwendet werden. Die Klemmen, welche die Lamellen tragen, waren aus thermoplastischem Kunststoff gearbeitet. Die obere stellt die Verbindung her mit der Aufhängevorrichtung am Gummistopfen, die untere von ca. 500 mg Gewicht, dient dazu um die Lamelle in der Lösung gestreckt zu halten. Der Gummistopfen hat zwei Durchführungen. Die eine für das Einleitungsrohr mit Kapillare für H_2 und O_2 , bis auf den Boden des Gefässes. Die andere für die Entfernung der überschüssigen Gase, die noch durch einen Blasenprüfer geleitet wurden. Man vermeidet auf diese Weise auch die Rückdiffusion der Luft. Leitet man nun einen feinen Wasserstoffstrom durch die beschriebene Anordnung, so beobachtet man schon nach kurzer Zeit das Verschwinden der Chinonsuspension und nach einer gewissen Latenzzeit, die 0 - 10 Stunden dauern kann, beginnt die Kontraktion der Lamelle. Die maximale Längenänderung stellt sich etwa im Verlauf einer halben Stunde nach Beginn der Kontraktion ein. In weiteren 24 Stunden vergrößert sie sich noch um wenige Prozent. Um die Dehnung der Lamelle zu erhalten, ersetzt man den Wasserstoffstrom durch einen Sauerstoffstrom. Schon nach wenigen Minuten wird die Lösung schwarz gefärbt durch die Chinhydronstufe. Diese verschwindet rasch in den nächsten Minuten und es bildet sich die Chinonsuspension.

Der gesamte Oxydationsprozess dauert etwa 10 - 30 Minuten. Die Dehnung setzt ein beim Verschwinden der Schwarzfärbung und ist abgeschlossen wenn die gelbe Chinonsuspension zum Vorschein kommt. Die Rückbildung der ursprünglichen Länge ist beinahe vollständig.

Die Effekte sind nicht nur von den Bedingungen abhängig, die bei der Vulkanisation eingehalten wurden, sondern vorallem auch von der Konzentration des Puffers. Je kleiner dessen Konzentration, umso kleiner sind auch die Effekte. Genaue Aussagen jedoch, vorallem im Falle sehr kleiner Konzentrationen können noch nicht gemacht werden. Die maximale Längenänderung einer bestimmten Lamelle betrug z.B.

in 0,1 molarem Acetatpuffer	20 %
in 0,01 " "	16,1 %

10. Umesterung der Acetatgruppen vor der Oxydation, Kondensation mit Benzaldehyd und Versuche zur Ozonspaltung

Umesterung

24,3 g Copolymeres, über Pentoxyd getrocknet, werden in 100 ml absolutem Methylacetat gelöst und mit einer Lösung von 3,28 g Na in 100 ml absolutem Methanol versetzt. Nach wenigen Sekunden erfolgt die Abscheidung der Polyvinylalkohol-Polyallylbarbitursäure als Na-salz, das in diesem Lösungsmittelgemisch unlöslich ist. Wenn nicht geschüttelt wird, entsteht ein lila gefärbter flockiger Kuchen, der sich im Verlaufe der folgenden Stunden zusammenzieht. Man erwärmt einmal bis zur Siedetemperatur und lässt dann 24 Stunden stehen. Nach dieser Zeit ist die Farbe beinahe verschwunden. Das Reaktionsgemisch wird dann mit 200 ml absolutem Aethanol versetzt, der Kuchen aufgerührt und zerkleinert und auf die Nutsche gegeben. Den Rückstand auf der Nutsche wäscht man solange mit absolutem Aethanol, bis feuchtes

Lackmuspapier nicht mehr blau wird. Dann trocknet man mit Aether und anschliessend im Vacuumexsiccator.

Das getrocknete Produkt ist schnee-weiss. Ausbeute 16,8 g, d.h. 91% der Theorie, bezogen auf das Di-natriumsalz der Barbitursäure. Obiger Ansatz entspricht einem Molverhältnis von 1 Mol Barbitursäure auf 3 Grammatome Natrium.

Kondensation mit Benzaldehyd

Das Na-salz der Polyvinylalkohol-Polyallylbarbitursäure zersetzt man mit einer Lösung von 20 ml Eisessig in 95 ml Wasser. Der pH des hellgelben Gemisches soll ca. 3 - 4 betragen, da unterhalb pH 3 die Acetalbildung des Polyvinylalkohols einsetzt. Nach einer modifizierten Vorschrift von O.S. 21, 6 versetzt man nun mit 9,5 ml Benzaldehyd. (50% Ueberschuss bezogen auf die vorhin eingesetzte Menge an Barbitursäure im Copolymerisat). Nach kurzem Schütteln entsteht schon in der Kälte die flockige Abscheidung der gelben Benzalverbindung. Um auch noch die gelösten Anteile auszufällen, gibt man noch ca. 200 ml Aethanol hinzu. Dann wird auf der Nutsche filtriert, mit Aether gewaschen und im Exsiccator über Pentoxyd getrocknet. Das getrocknete Hochpolymere zeigt die gelbe Farbe, welche auch die monomere Benzalbarbitursäure besitzt, und ist in Wasser leicht löslich.

Ausbeute 21,7 g d.h. 76% der Theorie (bezogen auf die eingesetzte Menge an Copolymerem). Ein Vergleich der UV-Absorption an monomerer Benzalbarbitursäure mit jener am Hochpolymeren ergab für die Ausbeute der Kondensation 80% der Theorie.

O.S. 21, 6 gibt für die Darstellung der monomeren Säure eine Ausbeute von 80 - 84%.

Ozonspaltung

1,08 g (1/200 Mol) Benzalbarbitursäure werden in 200 ml Methanol oder Essigester oder einem Gemisch von beiden gelöst und die

Lösung mit Trockeneis tiefgeköhlt. Dann wird bis zur Sättigung Ozon eingeleitet, auf Zimmertemperatur gestellt und das entstandene Ozonid an einer Hydrierapparatur katalytisch reduziert. Die H_2 -Aufnahme verläuft in 2 Stufen. Ein erstes Aequivalent wird mit sehr grosser Geschwindigkeit aufgenommen (124 ml in 2 Minuten), ein zweites Aequivalent langsamer mit der üblichen Geschwindigkeit (114 ml in 40 Minuten). Es ist anzunehmen, dass die erste Hälfte für die Spaltung des Ozonids, die zweite für die Reduktion des Alloxans zur Dialursäure verbraucht wurde. Die Zahlen zeigen auch, dass die Bildung des Alloxans praktisch mit 100% Ausbeute verläuft.

Das Lösungsmittel wird darauf im Vacuum abdestilliert und der Rückstand in 20 ml Wasser aufgenommen. Leitet man durch diese Lösung Sauerstoff, so wird die Dialursäure zu Alloxantin oxydiert, welches wegen seiner geringen Löslichkeit kristallin ausfällt.

Ausbeute 650 mg Alloxantin, d.h. 81% der Theorie.

Schmelzpunkt $216,5^{\circ}$ - $217,5^{\circ}$ C (korr.). Der Mischschmelzpunkt mit käuflichem Alloxantin, das mehrmals umkristallisiert wurde, betrug 216° - $217,5^{\circ}$ (korr.).

Es ist uns leider nicht gelungen diese präparativ einfache und saubere Methode auf das Hochpolymere zu übertragen, da wir kein geeignetes Lösungsmittel gefunden haben, in welchem sich die Ozonisierung mit brauchbarer Ausbeute durchführen liess.

LITERATURVERZEICHNIS (Experimenteller Teil)

- 1) K.NOZAKI, J.pol.Sci. 1,455 (1946)
- 2) P.ARGON, T.ALFREY et.al., J.pol.Sci. 3,157 (1948)
- 3) E.C.CHAPMAN, G.E.HAM und C.L.MILLS, J.pol.Sci. 4,597 (1949)
- 4) P.D.BARTLETT und R.ALTSCHUL, J.Am.Chem.Soc. 67,816 (1945)
- 5) Bull.Soc.Chim.Belg. 57,493 (1948)
- 6) N.G.GAYLORD und F.R.EIRICH, J.pol.Sci. 7,575 (1951)
- 7) S.LUND, Danske Vidensk.Selskab.Mat.-fys.Medd. 13,13 (1935)
- 8) PAPESCH und SCHROEDER, J.Org.Chem. 16,1879 (1951)
- 9) T.ALFREY und M.BERDICK, J.pol.Sci. 3,899 (1948)
- 10) F.KAINER, Polyvinylalkohole (Stuttgart) 1949
- 11) B.REINITZER und P.CONRATH, Z.f.anal.Chem. 68,81 (1926)
- 12) G.SARTORI und A.LIBERTI, Att.accad.Lincei, Classe sci.fis.mat.e
nat. N.S. 1,94 (1946)

ZUSAMMENFASSUNG

Wenn man lineare Polyelektrolyte, wie z.B. Moleküle von Polyacrylsäure mit fremden Fadenmolekülen in geeigneter Weise zu einem räumlichen Netzwerk vereinigt, kann man kontraktile Lamellen erhalten, welche auf eine Aenderung des Ionisationszustandes der im Netzwerk eingebauten ionisierbaren Gruppen mit Dehnungen und Kontraktionen reagieren. Mit Hilfe solcher Systeme kann freie chemische Energie in reversibler Weise und quantitativ in mechanische Energie umgesetzt werden.

Um eine weitere Anpassung an biologische Verhältnisse zu erzielen, versuchten wir, gestützt auf die an diesem System gewonnenen praktischen und theoretischen Erfahrungen, die Synthese eines Polyelektrolyten, welcher in pH-konstantem Milieu durch reversible Oxydation und Reduktion zu solcher Arbeitsleistung befähigt ist. Wir haben zu diesem Zweck das Redoxsystem Alloxan-Dialursäure durch Copolymerisation in einen wasserlöslichen Faden eingebaut und damit ein hochpolymeres Redoxsystem hergestellt, welches etwa als Polyvinylalkohol-Polyallylalloxan zu bezeichnen wäre.

Makroskopische Netzwerke dieses Systems zeigen ähnlich wie der "pH-Muskel" reversible Längenänderungen bei der Reduktion und anschliessender Oxydation - allerdings mit umgekehrtem Vorzeichen als durch die elektrostatische Theorie zu erwarten wäre. Dieses "umgekehrte" Verhalten kann verstanden werden, wenn man die schlechte Löslichkeit der Dialursäure und ihrer Alkalisalze berücksichtigt. Bei der Reduktion erfolgt nach dieser Vorstellung ein

Uebergang aus einem Zustand mit statistischer Verteilung der Netzbogenlänge in einen geordneten, kristallisierten Zustand, mit entsprechender Verkürzung der Netzbogen.

Das neue Muskelmodell stellt somit ein hochpolymeres Redoxsystem dar, welches in völlig reversibler Weise freie chemische Energie eines Oxydationsvorganges in mechanische Energie verwandelt, durch einen Vorgang, welcher der Muskelkontraktion sehr ähnlich ist. Auch beim wirklichen Muskel ist es letztlich die Energie der oxydativen Stoffwechselvorgänge.

CURRICULUM VITAE

Ich, Armin Ramel, Bürger von Gretzenbach (Kt.Solothurn), wurde am 22. Dezember 1925 in Gretzenbach geboren. Meine Eltern, Fritz und Elisabeth Ramel - Casagrande waren die ersten sieben Jahre nach meiner Geburt in Basel wohnhaft und zogen dann nach Muttentz, wo mein Vater auch heute noch im Unterwerk Muttentz (S.B.B.) als Elektromonteur tätig ist. Im April 1956 starb meine Mutter im Alter von 56 Jahren an einer Grippe. Nach 5 Primarschuljahren in Muttentz besuchte ich während 3 Jahren das humanistische und anschliessend während 5 Jahren das math.-naturw. Gymnasium in Basel und bestand im Frühjahr 1945 das Maturitätsexamen. Darauf immatrikulierte ich mich an der philosophisch-naturwissenschaftlichen und nach der eidg. Lateinmatur im Sommer 1945 auch an der medizinischen Fakultät der Universität Basel. Vor dem 2. Propädeutikum unterbrach ich mein Medizinstudium um mich ganz den Naturwissenschaften zu widmen. Seit dem Winter 1951/52 arbeite ich im physikalisch-chemischen Institut unter der Leitung von Herrn Prof.Dr.W.Kuhn. Nach elektronenmikroskopischen Arbeiten an Makromolekülen und nach Versuchen zur Aufklärung der Nierenfunktion als Mitarbeiter eines Teams der F.Hoffmann-La Roche-Stiftung, begann ich im Winter 1953/54 mit der vorliegenden Dissertation. Seit Beginn meiner Studienzeit bin ich Lehrer für Laborantenausbildung an der Allg. Gewerbeschule in Basel und seit 1949 Lehrer für Chemie an der Tropenschule des Schweiz.Tropeninstituts. Im physikalisch-chemischen Institut war ich im Jahre 1953 als Praktikumsassistent tätig.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen, Uebungen und Praktika der Herren Professoren und Privatdozenten: P. Baertschi, E. Baldinger, S. Edlbacher, H. Erlenmeyer, M. Fierz, M. Geiger-Huber, F. Grün, P. Huber, H. Kuhn, W. Kuhn, E. Ludwig, E. Miescher, H. Mislin, H. Mohler, A. Portmann, T. Reichstein, E. Schlittler, G. Senn, F. Verzar, W. Vischer, O. Wiss, R. Wizinger, G. Wolf-Heidegger.

